

VARNISH COMPOSITION AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

Publication number: WO0100732 (A1)

Publication date: 2001-01-04

Inventor(s): TANIOKA SATOSHI [JP]; HARA KUMIKO [JP]; MURATA SHIZUO [JP]; ONO HIROSHI [JP]; SHIMIZU ITSUO [JP]

Applicant(s): CHISSO CORP [JP]; TANIOKA SATOSHI [JP]; HARA KUMIKO [JP]; MURATA SHIZUO [JP]; ONO HIROSHI [JP]; SHIMIZU ITSUO [JP]

Classification:

- **international:** C08L79/08; C09D179/08; C09K19/30; C09K19/56; G02F1/1337; C08L79/00; C09D179/00; C09K19/30; C09K19/56; G02F1/13; (IPC1-7): C08L79/08

- **European:** C08L79/08; C08L79/08; C09D179/08; C09K19/30A; C09K19/56; G02F1/1337C3

Application number: WO2000JP04054 20000621

Priority number(s): JP19990182552 19990628

Also published as:

US6746730 (B1)

Cited documents:

JP11264981 (A)

US5907005 (A)

JP7286134 (A)

JP3246515 (A)

Abstract of WO 0100732 (A1)

A varnish composition which comprises a solvent and a polymer ingredient comprising a polyamic acid (B) (having residues which are derived from a tetracarboxylic acid and a diamine respectively and which are residues having no pendant groups or residues having a pendant C1-2 alkyl group or are residues having a composition comprising a mixture of these), a polyamic acid (A) (having residues which are derived from a tetracarboxylic acid and a diamine respectively and at least either of which is a residue having a pendant C3+ alkyl group or is a residue having a composition containing that residue), and a soluble polyimide, and in which the proportion of the polyamic acid (A) to the soluble polyimide is 1/99 to 99/1 by weight, the sum of the polyamic acid (A) and the soluble polyimide accounts for 1 to 80 wt.% of the polymer ingredient, the polyamic acid (B); accounts for 99 to 20 wt.% of the polymer ingredient, and the proportion of the polymer ingredient in the whole varnish composition is 0.1 to 40 wt.%. Also provided is a liquid-crystal display element having an alignment film formed from this varnish composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年1月4日 (04.01.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/00732 A1

(51)国際特許分類: C08L 79/08
(21)国際出願番号: PCT/JP00/04054
(22)国際出願日: 2000年6月21日 (21.06.2000)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語 (81)指定国(国内): DE, JP, KR, US.
(30)優先権データ:
特願平11/182552 1999年6月28日 (28.06.1999) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 谷岡聰 (TAN-IOKA, Satoshi) [JP/JP]; 〒290-0158 千葉県市原市ち



(54) Title: VARNISH COMPOSITION AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

WO 01/00732 A1 (54)発明の名称: ワニス組成物および液晶表示素子

(57) Abstract: A varnish composition which comprises a solvent and a polymer ingredient comprising a polyamic acid (B) (having residues which are derived from a tetracarboxylic acid and a diamine respectively and which are residues having no pendant groups or residues having a pendant C₁₋₂ alkyl group or are residues having a composition comprising a mixture of these), a polyamic acid (A) (having residues which are derived from a tetracarboxylic acid and a diamine respectively and at least either of which is a residue having a pendant C₃₊ alkyl group or is a residue having a composition containing that residue), and a soluble polyimide, and in which the proportion of the polyamic acid (A) to the soluble polyimide is 1/99 to 99/1 by weight, the sum of the polyamic acid (A) and the soluble polyimide accounts for 1 to 80 wt.% of the polymer ingredient, the polyamic acid (B) accounts for 99 to 20 wt.% of the polymer ingredient, and the proportion of the polymer ingredient in the whole varnish composition is 0.1 to 40 wt.%. Also provided is a liquid-crystal display element having an alignment film formed from this varnish composition.

/統葉有/



(57) 要約:

本発明は、ポリアミド酸B（テトラカルボン酸類由來の残基及びジアミン由來の残基が、それぞれ側鎖基を有しない残基、炭素数3未満の側鎖アルキル基を有する残基又はこれらが混合された組成の残基である）、ポリアミド酸A（テトラカルボン酸類由來の残基及びジアミン由來の残基の少なくとも一方が、炭素数3以上の側鎖アルキル基を有する残基又は該残基を含む組成の残基である）及び可溶性ポリイミドを含有するポリマー成分と溶剤を含有し、ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの割合が重量比で1／99～99／1であり、ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの合計量がポリマー成分中の1～80重量%であり、ポリアミド酸Bがポリマー成分中の99～20重量%であり、ワニス組成物全量中に占めるポリマー成分の割合が0.1～40重量%であるワニス組成物、及びこのワニス組成物を用いて形成した配向膜を有する液晶表示素子を提供する。

明細書

ワニス組成物および液晶表示素子

5

技術分野

本発明は、液晶配向膜として使用される場合に、電気的特性（電圧保持率、残留電荷または焼き付き）、適度なプレチルト角、塗布性、または液晶分子の配向性等に優れた特性を与えるワニス組成物に関するものである。本発明のワニス組成物は、電気的特性に優れているので、液晶配向膜の他電子材料分野の絶縁膜や保護膜等にも使用することができる。

背景技術

液晶表示素子においては、現在ネマチック液晶を用いた表示素子が主流である。そして、90°ツイストしたマトリックスTN素子、通常180°以上ツイストしたSTN素子、薄膜トランジスターを使用したTFT液晶表示素子、視角特性を改良した横電界（回路基板平面に対し平行に指向された電界）型のIPS（In Plane Switching）型液晶表示素子等の種々の方式による表示素子が実用化されている。しかしながら、液晶表示素子の進展は、単に表示方式の開発においてのみ見られるわけではない。液晶表示素子の特性向上を目的に、その周辺材料の改良も活発に行われている。そして液晶配向膜は、液晶表示素子の表示品質に係わる重要な要素の一つであり、表示素子の高品質化が要求されるにつれ一層その役割が大きくなっている。

現在、主として用いられている液晶配向膜材料は、ポリアミド酸をイミド化して使用するポリアミド酸系樹脂、および可溶性ポリイミド系樹脂である。しかし、これら従来の液晶配向膜材料では、液晶表示素子としての電気的特性、配向剤の塗布性、プレチルト角（大きいことが望まれる）、液晶分子の配向性等の点にお

いて、総合的に十分な特性を有しているものは、未だ見い出されていない。

液晶表示素子の電気的特性（特に、小さな残留電荷、大きな電圧保持率）を向上させるために、ポリアミド酸に可溶性ポリイミドを混合する方法等が検討されているが、この場合は、可溶性ポリイミドに側鎖基を設けても、プレチルト角は

5 あまり大きくならない（比較例参照）。このため、TFT素子やSTN素子等である程度の大きさのプレチルト角を必要とする場合、ドメインが発生しやすくなる等の問題点を有している。可溶性ポリイミドはポリアミド酸に比べると溶解性が

悪いので、その溶媒の選択範囲が制限される。しかしながら、ポリアミド酸ほどに溶解性の良いポリイミドが得られたとしても、それを用いたポリイミド配向膜

10 は溶解性が良いことによって液晶に侵されやすくなるので、液晶分子の配向性が乱される危険性が生じるだろう。

また、ポリイミドに対する良溶剤のほとんどは、非プロトン性の極性溶剤であって一般に表面張力が大きく、塗布時にハジキが発生しやすい等の問題点をもつ

15 ている。ポリアミド酸を使用する場合には、通常、更に塗布性を改善する等の目的で、セロソルブ系やカルビトール系等のような表面張力の小さい溶剤がこれらの溶媒に混合されている。しかしながら、これらの溶剤をポリイミドワニスの溶

媒として、その塗布性が改善される程度にまで多く用いると、ポリイミドが析出しやすくなるという問題が生じる。また、ポリイミドワニスの塗布性がポリアミ

ド酸ワニスに比べて悪い理由として、上述の溶剤の選択範囲が制限されるという問題点だけでなく、ポリイミドがカルボキシル基を持っていないことも挙げてよいのかもしれない。

また、液晶表示素子の電気的特性については、電圧保持率に関する問題がある。

即ち、液晶表示素子は、画像を表示している間電圧をかけ続けられるわけではなく、図2に示したように電圧を印加された後、短時間で電圧をOFFとされ、そ

25 の後、一定時間後に逆電圧を短時間印加されて、再びOFFとされるような電圧のかけられかたをして画像表示を行っている。このように画像を表示している時、電圧をOFFにされた際に印加電圧がそのまま保持されることが望ましいが、実

際は印加電圧がそのまま保持されずに電圧降下が生じる。この電圧降下が大きい

と表示画像のコントラストの低下を招く。従って、電圧保持率は大きい方が好ましい。

一方、側鎖基を有しないポリアミド酸に長い側鎖基を有するポリアミド酸を混合した場合、その組み合わせ次第で、残留電荷の小さい液晶表示素子が得られることがあるが、その場合でも焼き付きの改善は不十分である。
5

液晶表示素子に電圧を印加したままでしばらく放置しておくと、電荷が蓄積され、電圧をOFFにしても蓄積された電荷が残ったままになり、あたかも電圧が印加された状態になることがある。このような状態になると、電圧をOFFにしてもあるいは画像を切り替えて、前の画像が表示されたままになったり、画像
10 の跡がぼんやりと残る現象が起きる。この現象が通常「焼き付き」と呼ばれている。

15 残留電荷が小さいとこの焼き付きが改善されると通常言われており、一般的には正しいと思われるが、焼き付きが発生する機構は複雑であり、単に残留電荷だけの測定では焼き付きを十分に評価できない場合がある（焼き付きの機構については、十分には解明されていないのが実状である）。

本発明では、焼き付きの評価において、残留電荷の測定によらず実際にセルの焼き付きを目視で判断することにした。

このような現象は、TN型 TFT や IPS 素子において、特に大きな問題となる。

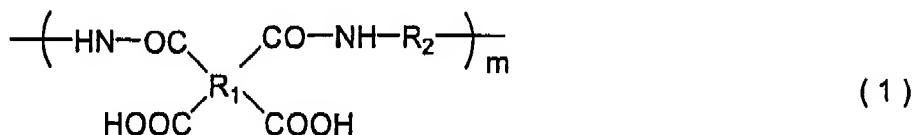
本発明の目的は、液晶表示素子の表示特性に大きな影響を及ぼす配向剤用ワニスにおいて、ポリアミド酸と可溶性ポリイミドを混合した場合の前記欠点を克服し、改善された配向剤を提供することである。
20

即ち、プレチルト角を任意に調整でき（従って、ドメインが発生しにくい）、焼き付きが少ないかまたは焼き付きがなく、且つ塗布性に優れた（ハジキがなく、均一な膜厚が得られる）配向剤用ワニス組成物を提供することを課題とするもの
25 である。

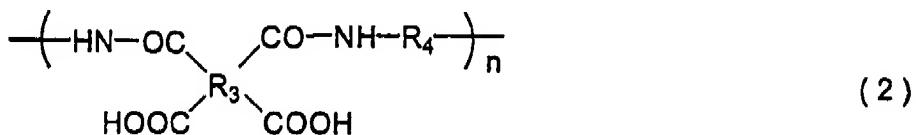
本発明者等は、従来技術における前記問題点を改善することを目的として、研究に努力した結果、液晶表示素子に使用される配向膜材料として、特定の組み合わせによるワニス組成物が有用であることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は下記に示す(1)～(20)である。

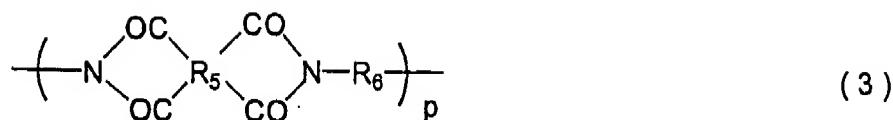
- 5 (1) 一般式(1)で示されるポリアミド酸B、一般式(2)で示されるポリアミド酸Aおよび一般式(3)で示される可溶性ポリイミドを含有するポリマー成分とこのポリマー成分を溶解する溶剤を含有し、このポリマー成分におけるポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの割合が重量比で1/99～99/1であり、ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの合計量がポリマー成分中の1～80重量%で
10 あり、ポリアミド酸Bがポリマー成分中の99～20重量%であり、ワニス組成物全量中に占めるポリマー成分の割合が0.1～40重量%であるワニス組成物。



- (式中、R₁はテトラカルボン酸類由來の4価有機残基、R₂はジアミン由來の
15 2価有機残基であって、それぞれ側鎖基を有しない残基、炭素数3未満の側鎖アルキル基を有する残基またはこれらが混合された組成の残基であり、mは正の整數である。)



- 20 (式中、R₃はテトラカルボン酸類由來の4価有機残基、R₄はジアミン由來の2価有機残基であって、R₃およびR₄の少なくとも一方が炭素数3以上の側鎖基を有する残基であるかまたは該残基を含む組成の残基であり、nは正の整数である。)



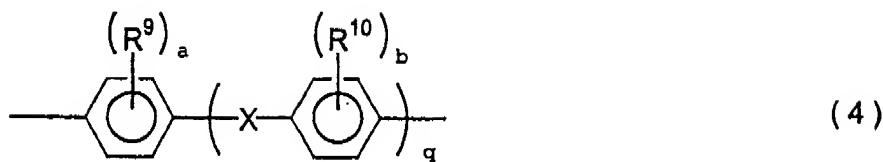
(式中、R₅ はテトラカルボン酸類由来の4価有機残基、R₆ はジアミン由來の2価有機残基であって、p は正の整数である。)

(2) ポリマー成分中の一般式 (3) で示される可溶性ポリイミドが、R₅ で示

5 されるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基およびR₆ で示されるジアミン由
來の2価有機残基の少なくとも一方に、炭素数3以上の側鎖基を有する残基を含
むものであり、ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの割合が重量比で10/90
～90/10であり、ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの合計量がポリマー成
分中の2～50重量%である、前記 (1) 項に記載のワニス組成物。

10 (3) 一般式 (1) で示されるポリアミド酸Bにおいて、R₁ で示されるテトラ
カルボン酸類由来の4価有機残基のうちその10～100モル%が脂環式系テト
ラカルボン酸類由来の4価有機残基であり、R₂ で示されるジアミン由來の2価
有機残基が、芳香族系ジアミン由來の2価有機残基、脂環式系ジアミン由來の2
価有機残基、および芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうちの2種以上の基を
15 含むジアミン由來の2価有機残基からなる群から選択される少なくとも1種の2
価有機残基を含む組成の残基である、前記 (1) または (2) 項に記載のワニス
組成物。

20 (4) 一般式 (1) で示されるポリアミド酸Bにおいて、R₁ で示されるテトラ
カルボン酸類由来の4価有機残基のうちその10～100モル%が脂環式系テト
ラカルボン酸類由来の4価有機残基であり、R₂ で示されるジアミン由來の2価
有機残基のうちその1～100モル%が一般式 (4) で示される残基からなる群
から選ばれる少なくとも1種である、前記 (1) ～ (3) 項のいずれか1項に記
載のワニス組成物。



(式中、Xは単結合、CH₂、CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂
CH₂またはC(CH₃)₂を示し、R⁹およびR¹⁰はそれぞれ独立して水素、

5 メチル基またはエチル基を示し、aおよびbはそれぞれ1または2、qは0～3
の整数であるが、qが2または3の場合、各Xは互いに異なっていてもよい。)

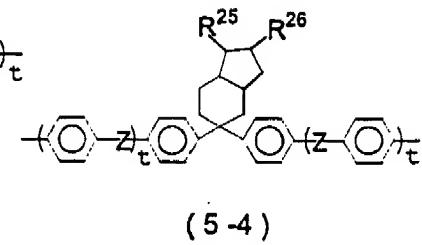
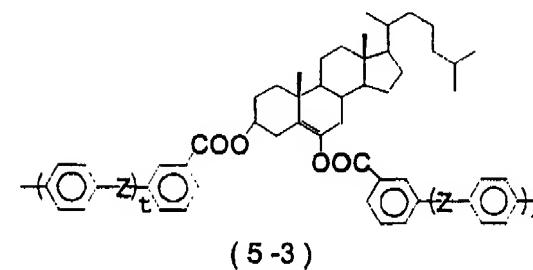
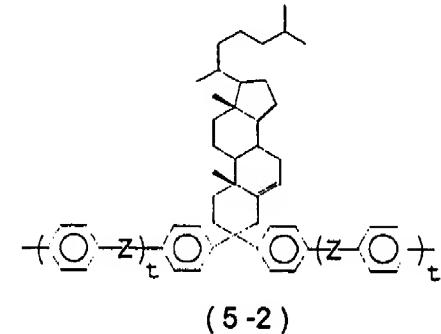
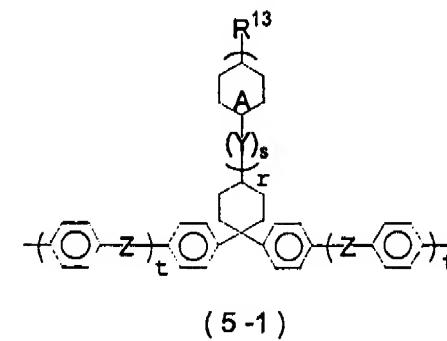
(5) 一般式(1)で示されるポリアミド酸Bにおいて、R₁で示されるテトラ
カルボン酸類由来の4価有機残基のうちその10～100モル%がシクロブタン
テトラカルボン酸類由来の4価有機残基であり、R₂で示されるジアミン由来の
10 2価有機残基が、4, 4'－ジアミノジフェニルメタン、4, 4'－ジアミノジ
フェニルエタン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、
1, 4-ビス(4-アミノフェニルメチル)ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-
アミノフェニルメチル)フェニル]プロパンおよびビス[4-(4-アミノフェ
ニルメチル)フェニル]メタンからなる化合物群から選ばれる少なくとも1種の
15 化合物由来の2価の有機残基を含む組成の残基である。前記(1)～(4)
項のいずれか1項に記載のワニス組成物。

(6) 一般式(2)で示されるポリアミド酸Aにおいて、R₃が芳香族系テトラ
カルボン酸類由来の4価有機残基、脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機
残基および脂環式系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基からなる群から選択
20 される少なくとも1種の4価有機残基からなり、R₄が芳香族系ジアミン由來の
2価有機残基、脂環式系ジアミン由來の2価有機残基、脂肪族系ジアミン由來の
2価有機残基、および芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうちの2種以上の基
を含むジアミン由來の2価有機残基からなる群から選択される少なくとも1種の
25 2価有機残基からなる、前記(1)～(5)項のいずれか1項に記載のワニス組
成物。

(7) 一般式(2)で示されるポリアミド酸Aにおいて、R₄で示されるジアミ

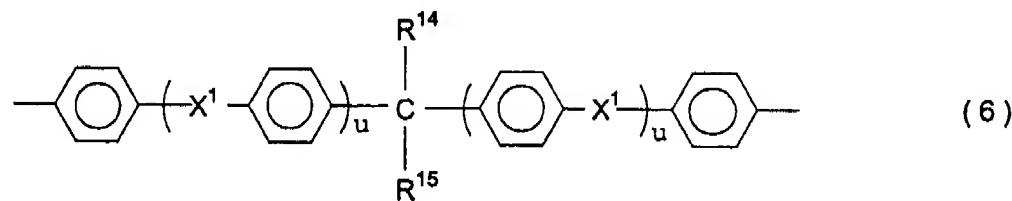
ン由来の2価有機残基のうちその1～100モル%が炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン由来の2価有機残基である、前記(1)～(6)項のいずれか1項に記載のワニス組成物。

- (8) 一般式(2)で示されるポリアミド酸Aにおいて、R₃で示されるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基が、その必須成分としてピロメリット酸類残基、シクロブantanテトラカルボン酸類残基、またはピロメリット酸類残基とシクロブantanテトラカルボン酸類残基の両方を含み、R₄で示されるジアミン由来の2価有機残基のうちその1～100モル%が、一般式(5-1)、(5-2)、(5-3)、(5-4)、(6)、(7)または(8)で示される残基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、その99～0モル%が前記一般式(4)で示される残基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、前記(1)～(7)項のいずれか1項に記載のワニス組成物。

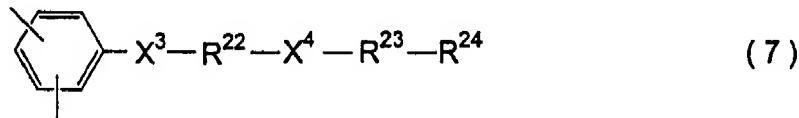


- (これらの式において、R¹³、R²⁵およびR²⁶はそれぞれ独立して水素、また15は炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、環Aはベンゼン環または

シクロヘキサン環、Zは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、rは0～3、sは0～5、tは0～3のそれぞれ整数であるが、tが2または3の場合、各Zは互いに同じでも異なっていてもよい。また、ベンゼン環またはシクロヘキサン環上の任意の水素は炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。但し、一般式(5-2)および(5-3)におけるステロイド骨格は、任意の環が縮小、拡大、開裂あるいは3員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加または減少したものであってもよく、任意の位置の水素原子またはアルキル基が任意の1価の有機基で置換されたものであってもよい。)

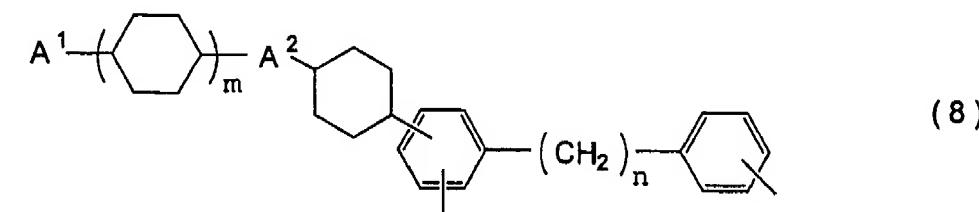


(式中、 X^1 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立して水素、または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、 R^{14} および R^{15} の少なくとも一方は炭素数3以上の直鎖もしくは分岐状のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、uは0～3の整数であるが、uが2または3の場合、各 X^1 は互いに同じでも異なっていてもよい。また、ベンゼン環上の任意の水素は炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。)



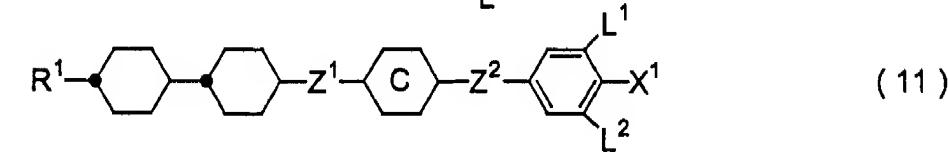
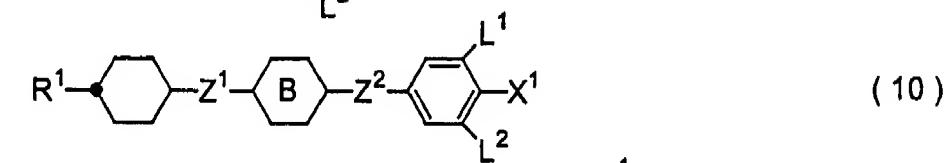
(式中、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは $(\text{CH}_2)_n$ を示し、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立して単結合、芳香族環または/および脂環式環を有する1～3環の基(R^{22} または/および R^{23} が2または3個の環を有する場合は、それらの環は単結合、O、COO、

OCO、NH、CONHまたは $(CH_2)_n$ で結合されていてもよい)、またはステロイド系基を示し、R²⁺は水素、フッ素、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、nは1～5の整数である。)



- 5 (式中、A¹は水素原子、または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基であり、この基中の隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、A²は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、この基中の隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、mは0～3、nは1～5のそれぞれ整数である。)
- 10 (9) 一般式(3)で示される可溶性ポリイミドにおいて、R₅で示されるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基が、芳香族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基、脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基および脂環式系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基からなる群から選択される少なくとも1種の4価有機残基であり、R₆で示されるジアミン由来の2価有機残基が、芳香族系ジアミン由来の2価有機残基、脂肪族系ジアミン由来の2価有機残基、および芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうちの2種以上の基を含むジアミン由来の2価有機残基からなる群から選択される少なくとも1種の2価有機残基である、前記(1)～(8)項のいずれか1項に記載のワニス組成物。
- 15 (10) 一般式(3)で示される可溶性ポリイミドにおいて、R₆で示されるジアミン由来の2価有機残基のうちその1～100モル%が、炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン由来の2価有機残基である、前記(1)～(9)項のいずれか1項に記載のワニス組成物。
- 20 (11) 一般式(3)で示される可溶性ポリイミドにおいて、R₆で示されるテ

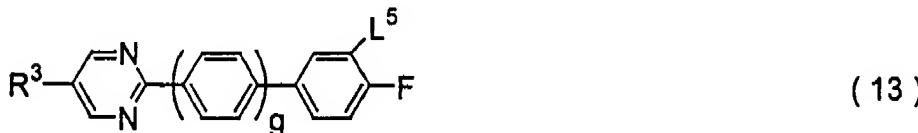
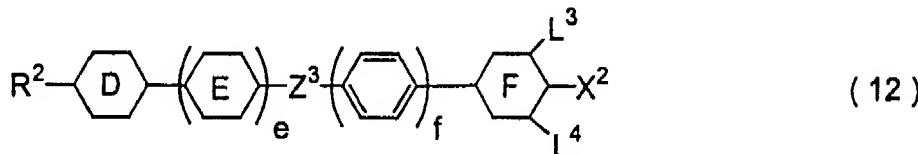
- トライカルボン酸類由来の4価有機残基が、トリカルボキシシクロヘキサメチル酢酸、
 3, 3, 4-トリカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン琥珀酸、
 シクロブタンテトラカルボン酸およびブタンテトラカルボン酸の各酸類残基から
 なる群から選ばれる少なくとも1種であり、R₆で示されるジアミン由来の2価
 5 有機残基のうちその1~100モル%が、一般式(5-1)、(5-2)、(5-3)、(5-4)、(6)、(7)または(8)で示される残基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、その99~0モル%が一般式(4)で示される残基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、前記(1)~(10)項のいずれか1項に記載のワニス組成物。
- 10 (12) 前記(1)~(11)項のいずれか1項に記載のワニス組成物を用いることを特徴とする液晶配向剤。
 (13) 前記(12)項に記載の液晶配向剤を用いて形成した配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。
 (14) 一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物および任意成分である少なくとも1種の光学活性化合物を含有し、2種以上の化合物からなる液晶組成物を用いる、前記(13)項に記載の液晶表示素子。
- 15



(これらの式中、R¹は炭素数1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で

置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換され
ていてもよく； X^1 はフッ素原子、塩素原子、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_2CF_2H$ または $-OCF_2CFHCFC_3$ を示
し； L^1 および L^2 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z^1 およ
5 び Z^2 は各々独立して 1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示し；環Bはトランス
-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、または水
素原子がフッ素原子で置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し；環Cは
トランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは水素原子がフッ素原子で置換されて
10 いてもよい 1, 4-フェニレンを示す。)

(15) 一般式 (12) または (13) で表される化合物からなる群から選択さ
れる少なくとも 1 種の化合物および任意成分である少なくとも 1 種の光学活性化
合物を含有し、2 種以上の化合物からなる液晶組成物を用いる、前記 (13) 項
に記載の液晶表示素子。

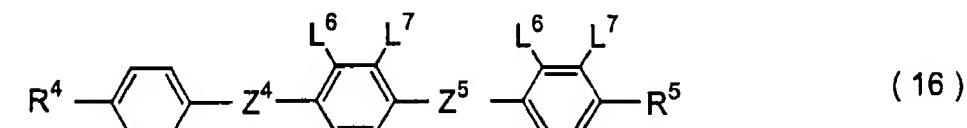
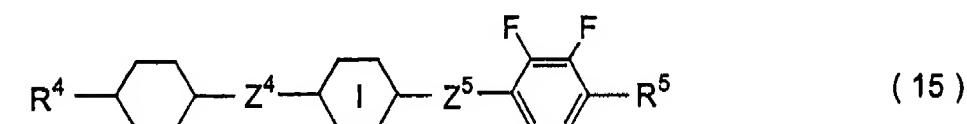
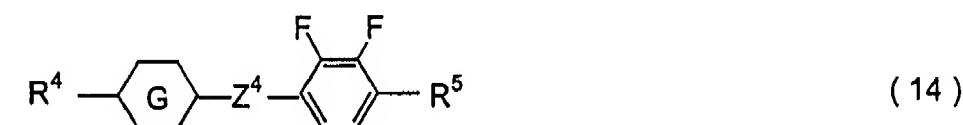


15

(これらの式中、 R^2 および R^3 は各々独立して炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは
分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$
または $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子
はフッ素原子で置換されていてもよく； X^2 は $-CN$ 基または $-C\equiv C-CN$ を
示し；環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1,
20 3-ジオキサン-2, 5-ジイルまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環
Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイル、または
水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し；環

Fはトランスー1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し；Z³は1, 2-エチレン、-COO-または単結合を示し；L³、L⁴およびL⁵は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し；e、fおよびgは各々独立して0または1を示す。)

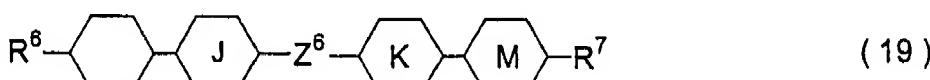
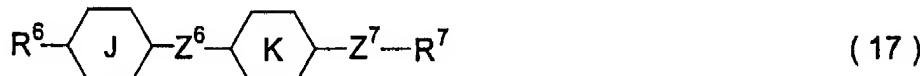
- 5 (16) 一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物および任意成分である少なくとも1種の光学活性化合物を含有し、2種以上の化合物からなる液晶組成物を用いる、前記(13)項に記載の液晶表示素子。



- 10 (これらの式中、R⁴およびR⁵は各々独立して炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環Gおよび環Iは各々独立して、トランスー1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し；L⁶およびL⁷は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すことなく；Z⁴およびZ⁵は各々独立して1, 2-エチレン、-COO-または単結合を示す。)

- 15 (17) 第1成分として、前記一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第2成分として、一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物からなる群

から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、任意の第3成分として少なくとも1種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、前記(14)項に記載の液晶表示素子。



5

(これらの式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環J、環Kおよび環Mは各々独立して、
10 トランスー1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを示し； Z^6 および Z^7 は各々独立して、1, 2-エチレン、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示す。)

(18) 第1成分として、前記一般式(12)または(13)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第2成分として、前記一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、任意の第3成分として少なくとも1種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、前記(15)項に記載の液晶表示素子。

20 (19) 第1成分として、前記一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第2成分として、前記一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物から

なる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、任意の第3成分として少なくとも1種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、前記(16)項に記載の液晶表示素子。

(20) 第1成分として、前記一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第2成分として、前記一般式(12)、または(13)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第3成分として前記一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、任意の第4成分として少なくとも1種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、前記(14)項に記載の液晶表示素子。

本発明のワニス組成物は、一般式(1)で示されるポリアミド酸B、一般式(2)で示されるポリアミド酸Aおよび一般式(3)で示される可溶性ポリイミドを含有するポリマー成分、およびこのポリマー成分を溶解する溶剤を主成分とし、このポリマー成分を0.1-40重量%含有するワニス組成物である。このようなポリマー組成とすることにより、特に、液晶配向膜にした場合、電気特性(特に、焼き付き防止に優れる)、塗布性、配向性等において一層バランスの良い液晶配向膜とすることができます。

以下、本発明について更に具体的に説明する。

一般式(1)で示されるポリアミド酸Bは、本発明のワニス組成物に用いるポリマー成分の中では、炭素数3以上の側鎖基を有しない成分である。このポリアミド酸Bが、他のポリマー成分と同じように炭素数3以上の側鎖基を有するものであると、電気特性において本発明の効果が得られにくい。

一般式(1)におけるR₁は、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸ジ酸ハライド(本発明における「テトラカルボン酸類」は、これらの化合物を総称したものである。)由来の4価有機残基であって、側鎖基を有しない残基、炭素数3未満の側鎖アルキル基を有する残基またはこれらが混合されたものである。このR₁は公知のテトラカルボン酸類の4価有機残基

から広く選ぶことができる。しかしながら、脂環式系テトラカルボン酸類由來の4価有機残基がR₁中に含まれていることが好ましく、この残基がR₁中の10モル%以上であることが好ましい。

TFT素子用配向剤の場合は、脂環式系テトラカルボン酸類由來の4価有機残基を有するポリマーと芳香族系テトラカルボン酸類由來の4価有機残基を有するポリマーとを併存させることが特に好ましく、液晶表示素子の表示特性を一層向上させる効果がある（特に、焼き付き防止に効果があり、電圧保持率が大きい）。この場合、脂環式系と芳香族系の割合が、モル比で10/90~90/10、更には70/30~10/90の範囲が好ましい。

また、STN素子用配向剤の場合は、脂環式系テトラカルボン酸類由來の4価有機残基を有するポリマーと脂肪族系テトラカルボン酸類由來の4価有機残基を有するポリマーとを併存させすることが特に好ましく、素子の電流値が小さくなり且つ信頼性も向上する等の効果を達成できる。この場合、脂環式系と脂肪族系との割合は、モル比で10/90~90/10、更には70/30~30/70の範囲が好ましい。

ポリアミド酸Bのテトラカルボン酸類由來の有機残基を構成する原料成分としては、通常知られている下記のテトラカルボン酸二無水物を使用することができる。

脂環式系テトラカルボン酸類の例として、シクロブantanテトラカルボン酸二無水物、シクロpentanテトラカルボン酸二無水物、ビシクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ(2,2,2)-オクト(7)-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシー-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1-琥珀酸二無水物、3,3'-ビシクロヘキシル-1,1',2,2'-テトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロヘキサカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルラル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フランイル)-ナフト

[1, 2, -c] -フラン-1, 3-ジオン、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、テトラシクロ[6, 2, 1^{1, 3}, 0^{2, 7}]ドデカン-4, 5, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、およびこれらの化合物にメチルおよび/またはエチル基などの低級アルキル基を部分置換したものを挙げることができるが、特にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、およびシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

また、芳香族系テトラカルボン酸類の例として、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン酸二無水物(2, 3, 6, 7-ナフタレン酸無水物等)、3, 3'-4, 4' -ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-4, 4' -ジフェニルエタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3'-4, 4' -ジフェニルプロパンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルメチル)ジフェニルメタン二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルメチル)ジフェニルエタン二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエタン二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' -ペーフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルスルフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4' -

ジフェニルエーテル二無水物およびビス（トリフェニルフルタル酸）-4, 4' -ジフェニルメタン二無水物等を挙げることができ、特にピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ターフェニルテトラカルボン酸二無水物等のようなフェニル基のみから構成される酸二無水物や、2, 2-ジフェニルプロパンテトラカルボン酸二無水物等のようにフェニル基と脂肪族基（脂環式を含んでも良い）のみから構成されるテトラカルボン酸二無水物が好ましく、液晶表示素子の電気的特性に悪影響を及ぼし勝ちな酸素原子や硫黄原子を、その残基骨格中に含まない構造のものであることが好ましい。

また、脂環式系テトラカルボン酸類と組み合わせて用いられる脂肪族系テトラカルボン酸類の例として、エタンテトラカルボン酸二無水物およびブタンテトラカルボン酸二無水物等を挙げができる。また、ブタンテトラカルボン酸二無水物の2, 3一位の1個の水素を他の有機基で置換したものでも良い。

芳香族系の好適例であるピロメリット酸二無水物と脂環式系テトラカルボン酸二無水物の好適例であるシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を組み合わせることにより、本発明において最も代表的な構成のテトラカルボン酸類由来の4価有機残基とすることができます、特にTFT用配向剤に適するポリアミド酸B成分を構成することができる。また、脂肪族系の好適例の一つであるブタンテトラカルボン酸二無水物とシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とを組み合わせることにより、特にSTN用配向剤に適するポリアミド酸B成分を構成することができる。

次に、一般式（1）におけるR₂は、ジアミン由来の2価有機残基であって、側鎖基を有しない残基、炭素数3未満の側鎖アルキル基を有する残基またはこれらが混合されたものであり、このような残基を与えるジアミン化合物のうち側鎖基を有しない化合物の例として、以下の化合物を挙げることができる。

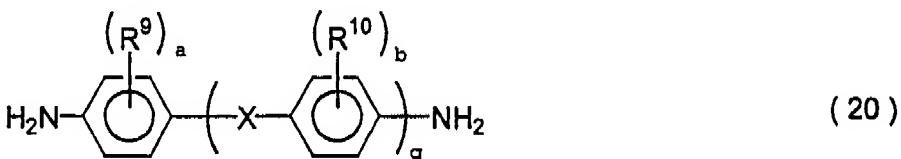
例えば、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノビフェニル、3, 3' -ジメトキシベンジジン、4, 4' -ジアミノベンズアリド、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3' -ジアミノベンゾフェノン、3,

4' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2, 7-ジアミノフルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、4, 4'-(1, 4-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(1, 3-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペントメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロブタン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' -ジアミノジシクロヘキシルエタン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、テトラヒドロジシクロペニタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロー-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2, 7}] -ウンデシレンジメチルジアミン等の脂環式系ジアミン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジンやジアミノピリミジン、ジアミノピペラジン等の複素環系ジアミン等が挙げられる。

このジアミン由来の2価有機残基は、公知のジアミン化合物を広く用いて構成することができるが、芳香族系ジアミン由来の2価有機残基、脂環式系ジアミン由来の2価有機残基、および芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうち2種以上を含むジアミン由来の2価有機残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価有機残基であって、しかも液晶表示素子の電気的性質の低下原因となりやすい酸素を含んでいるエステル基やエーテル基等を含まない構造の2価有機残基であ

ることが好ましい。

このような2価有機残基を与える代表的ジアミンとして、一般式(20)で表される化合物を示すことができ、その一部は前記例示化合物中に挙げられている。



5 (式中、Xは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 CH_2 、または $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ を示し、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素または炭素数3未満のアルキル基(メチル基が好ましい)を示し、aおよびbはそれぞれ1または2、qは0~3の整数であるが、qが2または3の場合、各Xは互いに同じでも異なっていてもよい。)

10 この一般式(20)で表されるジアミンの例をさらに具体的に示すと以下の通りであるが、これらに限定されるものではない。

qが0の場合の例として、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン等が挙げられる。qが1の場合の例として、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチルベンジン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)メタン、1, 2-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 2-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)エタン、1, 3-ビス(4-アミノ-2-メチルフェニル)プロパン等が挙げられる。qが2の場合の例として、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-アミノフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(4-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、1, 4-ビス[(3-アミノフェニル)エチル]ベンゼン等が挙げられる。

(4-アミノ-3-メチルフェニル) メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [(4-アミノ-3-メチルフェニル) エチル] ベンゼン等が挙げられる。q が 3 の場合の例として、4, 4' - (4-アミノフェニル) ビフェニル、ビス - [(4 - (4-アミノフェニルメチル) フェニル] メタン、ビス - [(4 - (4-アミノフェニルメチル) フェニル] エタン、ビス - [(4 - (3-アミノフェニルメチル) フェニル] メタン、ビス - [(4 - (3-アミノフェニルメチル) フェニル] エタン、2, 2-ビス - [(4 - (4-アミノフェニルメチル) フェニル] プロパン、2, 2-ビス - [(4 - (3-アミノフェニルメチル) フェニル] プロパン等が挙げられる。

一般式 (1) で示されるポリアミド酸Bは、前記のテトラカルボン酸類とジアミンを出発原料として反応させることにより得られるが、この反応に際しては上記出発原料以外にポリアミド酸の末端基を形成させるためのジカルボン酸無水物および/またはモノアミン化合物、得られる液晶配向膜と基板の密着性向上に有効なアミノシリコン化合物やジアミノシリコン化合物、ジアミノシロキサン系化合物等を併用することも可能である。

このようなアミノシリコン化合物の具体的なものとして、パラアミノフェニルトリメトキシシラン、パラアミノフェニルトリエトキシシラン、メタアミノフェニルトリメトキシシラン、メタアミノフェニルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシランおよびアミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、ジアミノシリコン化合物の具体的なものとして、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび1, 3-ビス (4-アミノブチル) - 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等を挙げることができる。これらの化合物は後述するポリアミド酸A、または可溶性ポリイミドにおいても使用することができる。

一般式 (2) で示されるポリアミド酸Aのテトラカルボン酸類由来の4価有機残基は、芳香族系または/および脂環式系の残基を必須成分として構成されることが好ましく、これらに脂肪族系(鎖状系)テトラカルボン酸類由來の残基を併

存させても良い。しかしながら、脂肪族系成分（鎖状系）は液晶の配向性に害を及ぼすことがあるので、その併用にあたっては液晶の配向性に支障を来さない範囲で用いるべきである。

これらテトラカルボン酸類の残基については、骨格中に酸素原子または硫黄原子を含まない構造が好ましいが、ポリアミド酸Aの配合量が多くない場合は、これらの影響が小さくなるのでこの原子を含んでも良い。従って、この点においては、ポリアミド酸A製造に使用できるテトラカルボン酸類は、ポリアミド酸B製造に使われるテトラカルボン酸類よりも広い範囲から選択することが可能であるが、具体的にはポリアミド酸B製造に使用できる例として挙げた前記のテトラカルボン酸類を示すことができる。

更に、ポリアミド酸Aは液晶にプレチルト角を与える機能を有することが必要であるため、一般式（2）におけるR₃（テトラカルボン酸類由来の4価有機残基）、R₄（ジアミン由来の2価有機残基）またはこれらのどちらもが炭素数3以上の側鎖基を有する残基を含む組成のものである必要がある。

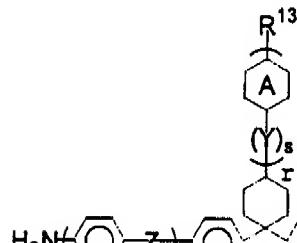
炭素数3以上の基としては、脂肪族系炭化水素、脂環式構造を含む炭化水素、芳香族系炭化水素、シロキサン基を有する基、ステロイド骨格を有する基、あるいはこれらの複合された基等を挙げることができる。具体的には、一般式（21）で示される側鎖基が挙げられる。



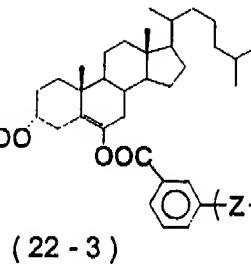
20

(式中、X³およびX⁴はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは(CH₂)_nを示し、R²²およびR²³はそれぞれ独立して単結合、芳香族環または／および脂環式環を有する1～3環の基（R²²または／およびR²³が2または3個の環を有する場合は、それらの環は単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは(CH₂)_nで結合されていてもよい）、またはステロイド基を示し、R²⁴は水素、フッ素、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、nは1～5の整数である。)

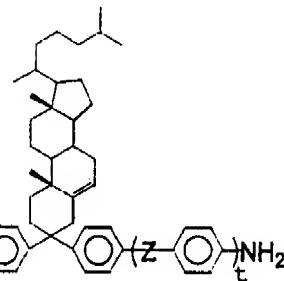
- 炭化水素基の一部は酸素などの他の原子で置換されていてもよいが、O、CO、COO、S、SOO等のように酸素原子や硫黄原子を有する基は含まない方が好ましい。また、脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、OH基等の置換基を有していても良い。ステロイド基のステロイド骨格には、コレステリル、アンドロステリル、 β -コレステリル、エピアンドロステリル、エリゴステリル、エストリル、 11α -ヒドロキシメチルステリル、 11α -プロゲステリル、ラノステリル、メラトラニル、メチルテストロステリル、ノレチステリル、プレグネノニル、 β -シトステリル、スチグマステリル、テストステリル、酢酸コレステロールエステル等を挙げることができる。
- ポリアミド酸Aの製造に使用されるジアミンとしては、テトラカルボン酸類が炭素数3以上の側鎖基を有する場合には、前記のポリアミド酸B製造用ジアミン化合物も使用できるが、炭素数3以上の側鎖基を有するジアミンを併用しても良い。また、テトラカルボン酸類が炭素数3以上の側鎖基を有しない場合には、この炭素数3以上の側鎖基を有するジアミンを使用する必要がある。
- この側鎖基を有する残基を与えるジアミン化合物として、下記の一般式(22-1)～(22-5)で示されるジアミン化合物等が挙げられる。



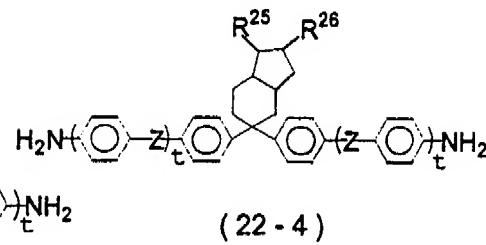
(22-1)



(22-3)

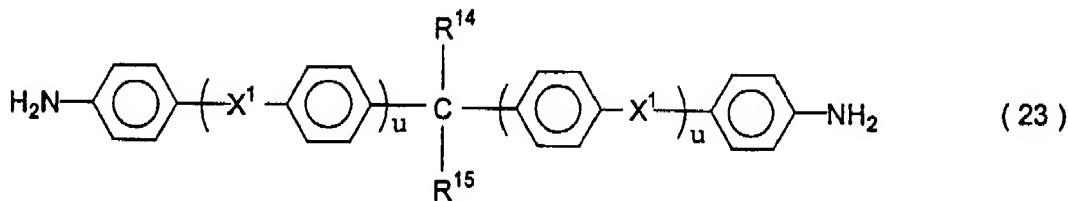


(22-2)

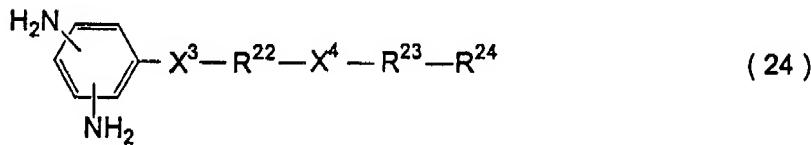


(22-4)

(式中、 R^{13} 、 R^{25} および R^{26} はそれぞれ独立して水素、または炭素数 1 ~ 12 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、環 A はベンゼン環またはシクロヘキサン環、Z は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、r は 0 ~ 3、s は 0 ~ 5、t は 0 ~ 3 のそれぞれ整数であるが、t が 2 または 3 の場合、各 Z は互いに 5 同じでも異なっていてもよい。また、ベンゼン環またはシクロヘキサン環上の任意の水素は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。但し、一般式 (22-2) および (22-3) におけるステロイド骨格は、任意の環が縮小、拡大、開裂あるいは 3 員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加または減少したものであってもよく、任意の位置の水素原子またはアルキル基が任意の 1 価の有機基で置換されたものであってもよい。)

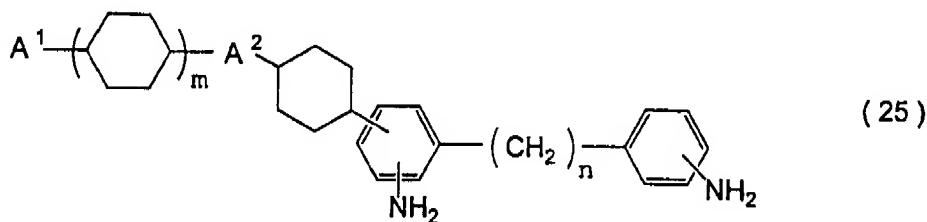


(式中、 X^1 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立して水素、または炭素数 1 ~ 12 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、 R^{14} および R^{15} の少なくとも 15 一方は炭素数 3 以上の直鎖もしくは分岐状のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、u は 0 ~ 3 の整数であるが、u が 2 または 3 の場合、各 X^1 は互いに同じでも異なっていてもよい。また、ベンゼン環上の任意の水素は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。)



20 (式中、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、COO、OCO、NH、CONH または $(CH_2)_n$ を示し、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立して単結合、

芳香族環および／または脂環式環を有する1～3環の基（R²²または／およびR²³が2または3個の環を有する場合は、それらの環は単結合、O、COO、OCO、NH、CONHまたは(CH₂)_nで結合されていても良い。）、またはステロイド系基であり、R²⁴は水素、フッ素、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、nは1～5の整数である。）なお、一般式(5-2)、(5-3)、(7)、(22-2)、(22-3)および(24)中のステロイド系の基についても、炭素数3以上の側鎖基を示す例である一般式(21)についての説明中で記載した例と同じものを挙げることができる。



10

(式中、A¹は水素原子または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基であり、この基中の隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されてもよく、A²は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、この基中の隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されてもよく、mは0～3、nは1～5のそれぞれ整数である。)

このようなジアミン化合物の具体例として、先ず一般式(22-1)で表されるものについては以下のものを挙げることができる。

Z=酸素、r=0、t=1である場合の例として、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-4-n-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-4-n-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)-4-n-

一ペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ヘキシリシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-オクチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ノニルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-デシルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ウンデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ドデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-トリデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-テトラデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4-n-ペンタデシルシクロヘキサン等を挙げることができる。

$r = 0$ 、 $t = 0$ である場合の例として、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)

15 シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ペンチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-オクチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ノニルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-デシルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ウンデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ドデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-トリデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-テトラデシルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-n-ペンタ

デシルシクロヘキサン等を挙げることができる。

環A=シクロヘキシリ基、r=1、s=0、t=0である場合の例として、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-シクロヘキシリシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-メチルトランス-シクロヘキシル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-プロピルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ブチルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ペンチルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ヘキシリトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ヘプチルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-オクチルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ノニルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-デシルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ウンデシルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ドデシルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-トリデシルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-テトラデシルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)-4-(4-n-ペンタデシルトランス-シクロヘキシリ)シクロヘキサン等を挙げることができる。

環A=シクロヘキシリ基、Z=酸素、r=1、s=0、t=1である場合の例として、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-4-(シクロヘキシリ)シクロヘキサン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フ

エニル] - 4 - (4-メチルシクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (4-エチルシクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (4-プロピルシクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (4-ブチルシクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (4-ペンチルクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (4-ヘキシルシクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (4-ヘプチルシクロヘキシル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (4-オクチルシクロヘキシル) シクロヘキサン等を挙げることができる。

環A=シクロヘキシル基、r = 1、s = 1、t = 0である場合の例として、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - (シクロヘキシルメチル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-メチルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-エチルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-プロピルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-ブチルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-ペンチルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-ヘキシルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-ヘプチルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) - 4 - [(4-オクチルシクロヘキシル) メチル] シクロヘキサン等を挙げることができる。

環A=フェニル基、Z=酸素、r = 1、s = 1、t = 1である場合の例として、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル] - 4 - (フェニルメチル) シクロヘキサン、1, 1-ビス [4 - (4-アミノフェノキシ) フェニル]

-4-[(4-メチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -4-[(4-エチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -4-[(4-プロピルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -4-[(4-ブチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -4-[(4-ペンチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -4-[(4-ヘキシルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -4-[(4-ヘプチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] -4-[(4-オクチルフェニル) メチル] シクロヘキサン等を挙げることができる。

環A=フェニル基、r = 1、s = 1、t = 0である場合の例として、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-(フェニルメチル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-メチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-エチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-プロピルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-ブチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-ペンチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-ヘキシルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-ヘプチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-アミノフェニル) -4-[(4-オクチルフェニル) メチル] シクロヘキサン等を挙げることができる。

環A=フェニル基、ZがCH₂、r = 1、s = 1、t = 1である場合の例として、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-(フェニルメチル) シクロヘキサン、1, 1-ビス {4-[(4-アミノフェニル)

) メチル] フェニル} -4- [(4-メチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、
 1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4
 -エチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミ
 ノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-プロピルフェニル) メチル] シ
 5 クロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル
 } -4- [(4-ブチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4
 - [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-ペンチルフェニ
 ル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メ
 チル] フェニル} -4- [(4-ヘキシルフェニル) メチル] シクロヘキサン、
 10 1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4
 -ヘプチルフェニル) メチル] シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-ア
 ミノフェニル) メチル] フェニル} -4- [(4-オクチルフェニル) メチル]
 シクロヘキサン等を挙げることができる。

$Z = \text{CH}_2$ 、 $r = 0$ 、 $t = 1$ である場合の例として、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} シクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-エチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ヘキシルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-ヘプチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-オクチルクロヘキサン等を挙げることができる。

環A=シクロヘキシル基、 $Z = \text{CH}_2$ 、 $r = 1$ 、 $t = 1$ 、 $s = 2$ の例として、
 1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} -4-[2-(シ
 クロヘキシルエチルシクロヘキサン、1, 1-ビス {4- [(4-アミノフェニ

ル) メチル]フェニル} - 4 - [2 - (4 - メチルトランス-シクロヘキシル)
 エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノフェニル) メチル]
 フェニル} - 4 - [2 - (4 - エチルトランス-シクロヘキシル) エチル]シク
 ロヘキサン、1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノフェニル) メチル]フェニル} -
 5 4 - [2 - (4 - プロピルトランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、
 1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノフェニル) メチル]フェニル} - 4 - [2 - (4 -
 ブチルトランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビ
 ス {4 - [(4 - アミノフェニル) メチル]フェニル} - 4 - [2 - (4 - ペンチ
 ルトランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4 - [10
 (4 - アミノフェニル) メチル]フェニル} - 4 - [2 - (4 - アミルトран
 斯-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノ
 フェニル) メチル]フェニル} - 4 - [2 - (4 - ヘキシルトランス-シクロヘ
 キシル) エチル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノフェニル)
 メチル]フェニル} - 4 - [2 - (4 - ヘプチルトランス-シクロヘキシル) エ
 15 チル]シクロヘキサン、1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノフェニル) メチル]フ
 ェニル} - 4 - [2 - (4 - オクチルトランス-シクロヘキシル) エチル]シク
 ロヘキサン、1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノフェニル) メチル]フェニル} -
 4 - [2 - (4 - ノニルトランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン、
 1, 1-ビス {4 - [(4 - アミノフェニル) メチル]フェニル} - 4 - [2 - (20
 4 - ドデシルトランス-シクロヘキシル) エチル]シクロヘキサン等を挙げる
 ことができる。

次に、一般式(23)で表されるジアミン化合物について具体例を挙げる。

$X^1 = O$ (酸素)、 $u = 1$ である場合の例として、2, 2-ビス [4 - (4 -
 アミノフェノキシ) フェニル] ペンタン、2, 2-ビス [4 - (4 - アミノフェ
 25 ノキシ) フェニル] ヘキサン、2, 2-ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フ
 ェニル] ヘプタン、2, 2-ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] オ
 クタン、2, 2-ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ノナン、2,
 2-ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] デカン、2, 2-ビス [4

- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ウンデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ドデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] トリデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] テトラデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ペンタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘプタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] オクタデカン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ノナデカン等を挙げることができる。
- X¹ = CH₂、u = 1 である場合の例として、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ペンタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘキサン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘプタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} オクタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ノナン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} デカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ウンデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ドデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} トリデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} テトラデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ペンタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘキサデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ヘプタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} オクタデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} ノナデカン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロペンタン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘキサン、2, 2-ビス {4- [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロヘプタン、2,

ービス {4-[(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロオクタ
 ン、2, 2-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフル
 オロノナン、2, 2-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル] フェニル}
 パーフルオロデカン、2, 2-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル] フ
 5 ェニル} パーフルオロウンデカン、2, 2-ビス {4-[(4-アミノフェニル)
) メチル] フェニル} パーフルオロドデカン、2, 2-ビス {4-[(4-アミ
 ノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロトリデカン、2, 2-ビス {4-
 [(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロテトラデカン、2,
 2-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロペン
 10 タデカン、2, 2-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パ
 フルオロヘキサデカン、2, 2-ビス {4-[(4-アミノフェニル) メチル
] フェニル} パーフルオロヘプタデカン、2, 2-ビス {4-[(4-アミノフ
 エニル) メチル] フェニル} パーフルオロオクタデカン、2, 2-ビス {4-[
 (4-アミノフェニル) メチル] フェニル} パーフルオロノナデカン等を挙げる
 15 ことができる。

なお、以上は2, 2-ビス置換系化合物の例について示したが、R¹⁴ とR¹⁵
 の炭素数によって1, 1-ビス置換系、3, 3-ビス置換系、4, 4-ビス置換
 系または5, 5-ビス置換系の化合物についても同様に示し得ることは言うまで
 もない。

20 次に、一般式(24)で表されるジアミン化合物については、4-[8-(4
 -ビフェニルオキシ) オクチルオキシ]-1, 3-ジアミノベンゼン、4-[3-
 (4-シアノビフェニル-4'-オキシ) プロポキシ]-1, 3-ジアミノベン
 ゼン、4-[12-(4-シアノビフェニル-4'-オキシ) ドデシルオキシ]-
 1, 3-ジアミノベンゼン、4-[6-(4-メトキシビフェニル-4'-オキ
 25 シ) ヘキシルオキシ]-1, 3-ジアミノベンゼン、4-[3-(4-フルオロビ
 フェニル-4'-オキシ) プロポキシ]-1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-
 ジアミノ-3-[4-(4-アルキルシクロヘキシル) シクロヘキシルオキシ]
 ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-[4-(4-アルキルフェニル) シクロヘキ

シルオキシ] ベンゼン、1, 4-ジアミノ-3-((4-アルキルターフェニル) オキシ) ベンゼン、1, 4-ジアミノ-(2-アルキル) ベンゼン、1, 4-ジアミノ-(2, 5-ジアルキル) ベンゼンおよび2-アルキルオキシー-1, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノ安息香酸ドデシル、2, 4-ジアミノ安息香酸オクチル、1, 5-ジアミノ-2-オクチルオキシカルボニルアミノベンゼン等を挙げることができる。

また、更に、一般式(21)の説明で記載した各種ステロイド系の置換基を有するジアミン化合物等も挙げることができる。

次に、一般式(25)で表されるジアミン化合物の具体例として、1-シクロ
10 ヘキシル-4-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘ
キサン、1-(4-メチルシクロヘキシル)-4-[4-(4-アミノベンジル)
)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-プロピルシクロヘキシル
)-4-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、
1-(4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(4-アミノベンジル)-2
15 -アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-オクチルシクロヘキシル)-4
-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-
(4-デシルシクロヘキシル)-4-[4-(4-アミノベンジル)-2-アミ
ノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-ドデシルシクロヘキシル)-4-[4
- (4-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-シクロ
20 ヘキシル-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘ
キサン、1-(4-メチルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)
)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-プロピルシクロヘキシル
)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、
1-(4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2
25 -アミノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-オクチルシクロヘキシル)-4
-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン、1-
(4-デシルシクロヘキシル)-4-[4-(3-アミノベンジル)-2-アミ
ノフェニル]シクロヘキサン、1-(4-ドデシルシクロヘキシル)-4-[4

-(3-アミノベンジル)-2-アミノフェニル]シクロヘキサン等を挙げることができる。

以上は飽くまでも一般式(22-1~4)、(23)、(24)または(25)で表されるジアミン化合物の具体例を示したに過ぎず、本発明で用いられる炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン化合物がこれらに限定されることはない。

これらのジアミン化合物の側鎖が短い場合、または本ジアミン化合物の使用量が少ない場合はプレチルト角が小さくなるが、プレチルト角が小さい場合はIP素子に好適であり、プレチルト角が3~8°程度の場合は、TN型TFT素子に好適である。また、STN素子や強誘電性液晶表示素子では更に大きなプレチルト角が要求される場合もあり、OCB素子や垂直配向素子などでも一層大きなプレチルト角が要求される。このような場合には、側鎖基の長い成分を用いるか、ポリアミド酸Aの成分を多く用いれば良い。

また、炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン化合物(以下、第1ジアミン化合物と称することがある。)と、炭素数3以上の側鎖基を有しないジアミン化合物(以下、第2ジアミン化合物と称することがある。)を併用しても良い。第1ジアミン化合物は、前記の一般式(22-1)~(22-4)、(23)、(24)または(25)についての説明の中で言及したような化合物である。そして、第2ジアミン化合物として、前記の一般式(20)で示される化合物のような芳香族系のみで構成されるジアミン化合物、下記に挙げるような芳香族系ジアミン化合物、脂環式系ジアミン化合物、脂肪族系ジアミン化合物、または芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうち少なくとも2種の基を含むジアミン化合物などの少なくとも1種を併用することが、液晶表示素子の電気特性、表示特性の上から好ましい。

芳香族系ジアミン化合物の例として、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,6-ジアミノピリジン、ビス-(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス-(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、ビス-(4-アミノフェニル)-N-ブチルアミン、N,N-ビス-(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、

N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、1, 2-ビス(3-ジアミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(3-ジアミノフェニル)エタン、4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゼン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ビフェニル、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]シクロヘキサン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス

[4-(2-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-カルバモイル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス-(3-スルファモイル-4-アミノフェニル)
 5)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス-(3-カルボキシー-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-スルファモイル-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-カルボキシー-4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、
 10 1, 3-ビス[2, 2-{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロイソプロピル]ベンゼン、2, 4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、ビス(p-β-メチル-γ-アミノペンチル)ベンゼン、ビスp-(1, 1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(4-アミノベンゾルオキシ)メタン、ビス(4-アミノベンゾルオキシ)エタン、ビス(4-アミノベンゾルオキシ)プロパン
 15 およびビス(4-アミノベンゾルオキシ)シクロヘキサン等を挙げができる。
 る。

脂環式系ジアミン化合物の例として、1, 4-ジアミノジシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(2-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、2, 5-ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(アミノメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 3-ジアミノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 7-ジアミノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 3-ジアミノ-7-アザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7-アザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ジアミノ-7-アザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 3-ジアミノ-7-チアビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 5-ジアミノ-7-チアビシクロ[2. 2.

1] ヘプタン、2, 6-ジアミノ-7-チアビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、
 2, 3-ジアミノビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 5-ジアミノビシクロ
 [2. 2. 2]オクタン、2, 6-ジアミノビシクロ[2. 2. 2]オクタン、
 2, 5-ジアミノビシクロ[2. 2. 2]オクタン-7-エン、2, 5-ジアミ
 5 ノ-7-アザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 5-ジアミノ-7-オキサ
 ビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 5-ジアミノ-7-チアビシクロ[2.
 2. 2]オクタン、2, 6-ジアミノビシクロ[3. 2. 1]オクタン、2, 6
 -ジアミノアザビシクロ[3. 2. 1]オクタン、2, 6-ジアミノオキサビシ
 クロ[3. 2. 1]オクタン、2, 6-ジアミノチアビシクロ[3. 2. 1]オ
 10 クタン、2, 6-ジアミノビシクロ[3. 2. 2]ノナン、2, 6-ジアミノビ
 シクロ[3. 2. 2]ノナン-8-エン、2, 6-ジアミノ-8-アザビシクロ
 [3. 2. 2]ノナン、2, 6-ジアミノ-8-オキサビシクロ[3. 2. 2]
 ノナン、2, 6-ジアミノ-8-チアビシクロ[3. 2. 2]ノナン等を挙げる
 ことができる。

15 また、脂肪族系ジアミンの例として、エチレンジアミン、トリメチレンジアミ
 ン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミ
 ン等、およびアルキレン基の中に酸素原子を有するアルキレンジアミン等のジア
 ミン等を挙げることができる。

これらの第2ジアミン化合物の内、脂肪族系ジアミンは多量に併用すると液晶
 20 分子の配向性に悪影響を及ぼすことがあるので、その使用量はそのような悪影響
 を回避できる範囲内とすべきである。また、これらの第2ジアミン化合物は液晶
 表示素子の電気的性質の低下を避けるため、エステル基やエーテル基等のような
 酸素を含む基、または硫黄を含む基などを骨格中に含まない構造のものであるこ
 とが好ましい。

25 ポリアミド酸A製造に用いるジアミンにおいて、第1ジアミン化合物と第2ジ
 アミン化合物の割合は、前者の種類と要求されるプレチルト角によって決まるも
 のであり一概に特定できないが、一般に第1ジアミン化合物／第2ジアミン化合
 物（モル比）で表した場合、100／0-1／99、好ましくは100／0-1

0/90、更に好ましくは100/0-20/80である。

次に、一般式(3)で示される可溶性ポリイミドは、テトラカルボン酸類残基を示すR⁵、ジアミン残基を示すR⁶またはこれらのどちらもが、炭素数3以上の側鎖基を有する残基を含む組成のものであることが好ましい。

- 5 このようなテトラカルボン酸類としては、可溶性ポリイミドに通常使用されている脂肪族系、芳香族系、脂環式系のテトラカルボン酸類が用いられ、その脂肪族系の具体例として、エタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物等、2, 3の位置の水素が他の有機基(メチル、エチル、フェニル、ベンジル基等)で置換されたブタンテトラカルボン酸の二無水物等を挙げることができる。また、脂環式系の例として、トリカルボキシシクロヘキサカルボン酸二無水物、1, 4-ヘキシリレンジカルボン酸、3, 3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン琥珀酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、テトラカルボン酸フラニル二無水物、ビシクロ[2. 2. 2]-オクト-7-エンテトラカルボン酸二無水物、テトラシクロ[6. 2. 1. 0^{2. 7}]ドデカ-4, 5, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物等を挙げができる。そして、芳香族系の例として、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ジカルボキシジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ジカルボキシジフェニルエタンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ジカルボキシジフェニルプロパンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエタン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4

- , 4' -ビス (3, 4-ジカルボキシフェニルメチル) ジフェニルメタン二無水物、4, 4' -ビス (3, 4-ジカルボキシフェニルメチル) ジフェニルエタン二無水物、4, 4' -ビス (3, 4-ジカルボキシフェニルメチル) ジフェニルプロパン二無水物、3, 4, 3', 4' -ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 4' -ビス (3, 4-ジカルボキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロブロパン二無水物等を挙げることができる。更に、シロキサン系のテトラカルボン酸二無水物類を挙げることもでき、これらはポリイミドが可溶性を示す範囲で他の脂環式系、芳香族系テトラカルボン酸類と併用しても良い。
- 10 可溶性ポリイミド製造に使用されるテトラカルボン酸類は脂環式系または脂肪族系が好ましいが、脂肪族系は液晶の配向性に悪影響を及ぼすことがあるので、その使用に当たっては、脂環式系と併用するか芳香族系と併用することが好ましい。また、芳香族系を使用する場合は、ポリアミド酸Aについての説明中で記述したように芳香族系のみを使用するか、芳香族系と脂肪族系または芳香族系と脂環式系のように組み合わせて使用することが好ましい。更に、可溶性である限り、芳香族系、脂環式系、脂肪族系の3成分を併用してもよい。
- 一方、可溶性ポリイミド製造に使用するジアミンについては、ポリアミド酸A製造に用いるジアミンについて説明した記述がそのまま適用できる。同じように炭素数3以上の側鎖を有するジアミンを用いることが好ましく、このジアミンの20 使用割合を全ジアミン成分中の1~100モル%とすることができる。
- このようなテトラカルボン酸類とジアミンとを常法に従って反応させることにより、一般式(3)で示される可溶性ポリイミドを得ることができる。
- 本発明のポリイミドのイミド化率は50%以上であることがよいが、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上である。
- 25 本発明のポリマー成分は、一般式(1)で示されるポリアミド酸B、一般式(2)で示されるポリアミド酸A、および一般式(3)で示される可溶性ポリイミドを必須成分として含有するものであり、ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの割合は重量比で1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10であり、

それらの合計量は全ポリマー成分中の 1 ~ 80 重量%、好ましくは 2 ~ 50 重量%、更に好ましくは 4 ~ 30 重量%である。従って、全ポリマー成分中に占めるポリアミド酸Bの割合は 9.9 ~ 20 重量%、好ましい割合は 9.8 ~ 50 重量%、更に好ましい割合は 9.6 ~ 70 重量%と計算される。

- 5 ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドとの割合において、ポリアミド酸Aが両者合計量の 1 重量%以下ではプレチルト角が大きくなりにくく、9.9 重量%以上では焼き付き防止の効果が小さい。また、ポリマー成分中に占める可溶性ポリイミドの割合が多くなると塗布性が悪くなりやすいので、この割合は 2.5 重量%以下であること好ましい。また、焼き付き防止の面からは、この割合は 1 重量%以上
10 あることが好ましい。なお、本発明の効果を妨げない限り、ポリアミド、ポリアミドイミド、またはアミド基 (CONH) のHを他の1価の有機基で置換したポリアミドもしくはポリアミドイミド等の他のポリマーを含有しても良い。

- 15 本発明のワニス組成物は、このようなポリマー成分とこれを溶解する溶剤とを必須成分とし、ワニス組成物中に占めるポリマー成分の好ましい割合は、0.1 ~ 40 重量%である。

- ワニス組成物を基板に塗布する際には、膜厚調整のため組成物中のポリマー成分濃度を予め溶剤で希釈して低くするという操作が必要とされることがある。しかしながら、ポリマー成分の濃度が 40 重量%を超えると組成物の粘度が高くなり過ぎて、溶剤を加えても組成物とうまく混合できず、思うように希釈できない
20 等の弊害を生ずるので好ましくない。スピナー法や印刷法の場合には膜厚を良好に保つためには、通常 10 重量%以下とすることが多い。その他の塗布方法、例えばディッピング法では 10 重量%よりさらに低濃度とすることもあり得る。

- 一方、ポリマー成分の濃度が 0.1 重量%未満では、得られる液晶配向膜の膜
25 厚が薄くなり過ぎると言う問題を生じ易い。

従ってポリマー成分の濃度は、通常のスピナー法や印刷法等では 0.1 重量%以上、好ましくは 0.5 ~ 10 重量%程度が適する。しかし、ワニスの塗布方法によっては、更に希薄な濃度で使用しても良い。

本発明のワニス組成物において上記ポリマー成分と共に用いられる溶剤は、ポリマー成分を溶解する能力を持った溶剤であれば制限なく適用できる。

このような溶剤としては、ポリアミド酸または可溶性ポリイミドの製造工程や用途方面で通常使用されている溶剤が適当であり、使用目的に応じて適宜選択すればよい。

これらの溶剤の例として、ポリアミド酸、ポリイミドに対し親溶剤である非プロトン性極性有機溶剤、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、N-メチルプロピオニアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、N, Nジメチルホルムアミド、10 N, N-ジエチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドまたはγ-ブチロラクトン等を用いることができ、また塗布性改善等を目的とした他の溶剤、例えば乳酸アルキル、3-メチル-3-メトキシブタノール、テトラリン、イソホロン、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルまたはフェニルアセテート、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル、マロン酸ジエチル等のマロン酸ジアルキル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、あるいはこれらのアセテート類等の20 エステル化合物系を挙げることができる。

このようにして得られる本発明のワニス組成物は、主にTFT用液晶配向膜の形成にとって好適なものであるが、必要に応じて適度なプレチルトを与えることができることから通常の90° TN素子用、STN素子用、OCB (Optically Compensated Birefringence) 素子用、強誘電性液晶用または反強誘電性液晶表示素子用の液晶配向膜を形成するに際しても有用であり、さらに液晶表示素子としての電気特性に優れることから、保護膜や絶縁膜等にも使用することができる。

液晶配向膜を形成させる場合は、ワニス組成物を基板上へ塗布する工程、これ

に続く乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程により行われている。

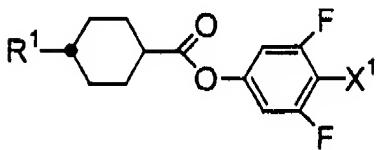
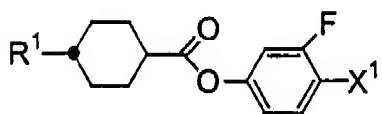
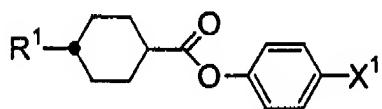
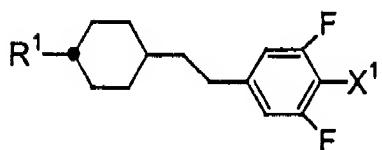
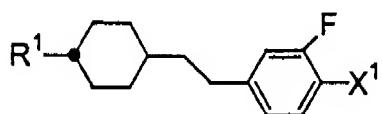
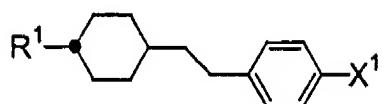
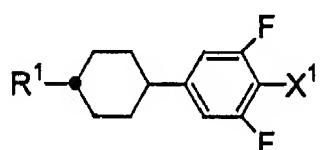
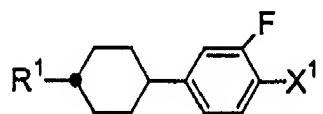
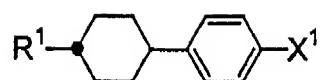
塗布の方法としては、スピンナー法、印刷法、ディッピング法または滴下法等が一般に知られているが、これらの方法は本発明においても同様に適用可能である。また、乾燥工程および脱水・閉環反応に必要な加熱処理を施す工程の方法として、オーブンまたは赤外炉の中で加熱処理する方法やホットプレート上で加熱処理する方法等が一般に知られているが、これらの方法も本発明において同様に適用可能である。

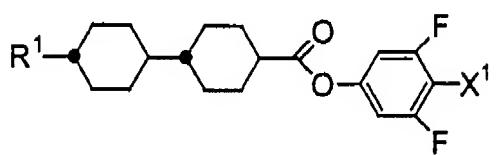
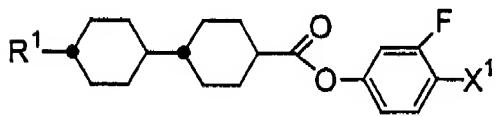
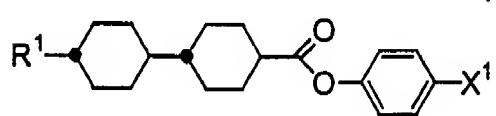
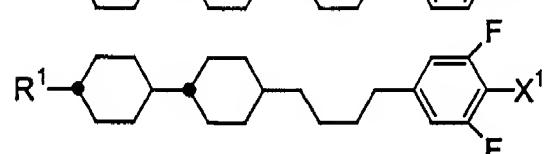
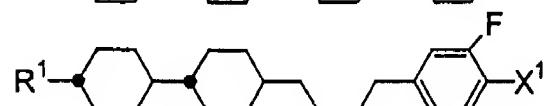
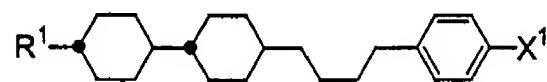
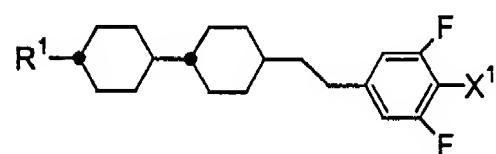
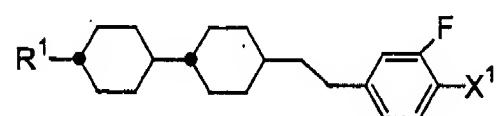
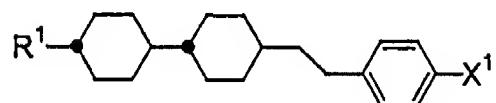
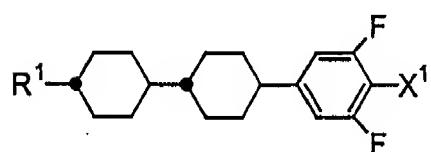
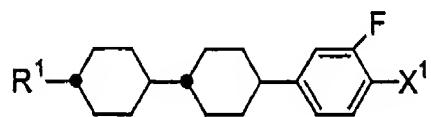
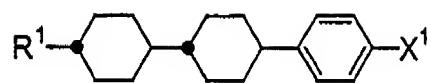
乾燥工程は溶剤の蒸発が可能な範囲内の比較的低温下で実施することが好ましく、また加熱処理工程は一般に150～300°C程度の温度下で行うことが好ましい。

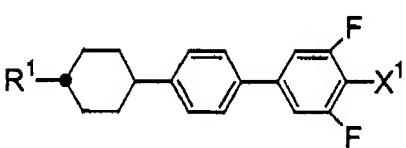
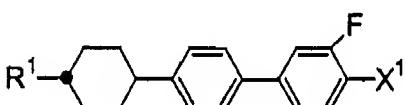
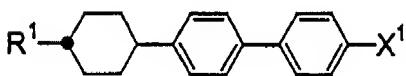
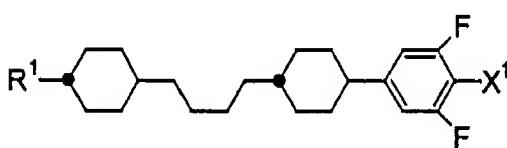
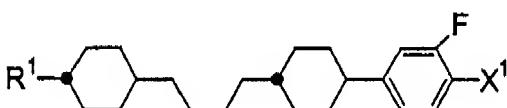
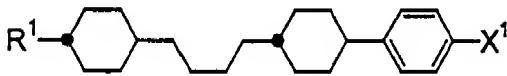
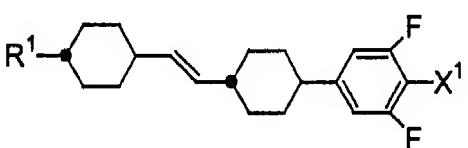
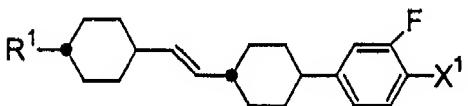
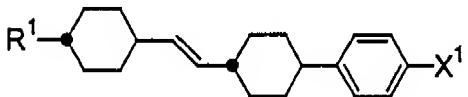
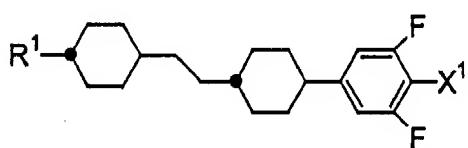
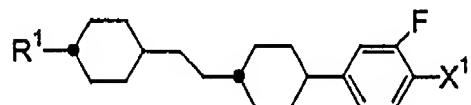
本発明のワニス組成物は、必要により各種の添加剤を含むことができる。例えば、イミド化の促進を望む場合にはその目的に沿った触媒を、帯電防止の向上を必要とする場合は帯電防止剤を、また基板との密着性の向上を望む場合にはシランカップリング剤やチタン系、エポキシ系等のカップリング剤を配合してもよい。また、本発明のワニス組成物は塗布性が改善されたものであるが、更に塗布性を上げる目的で、界面活性剤を添加することを妨げるものではない。

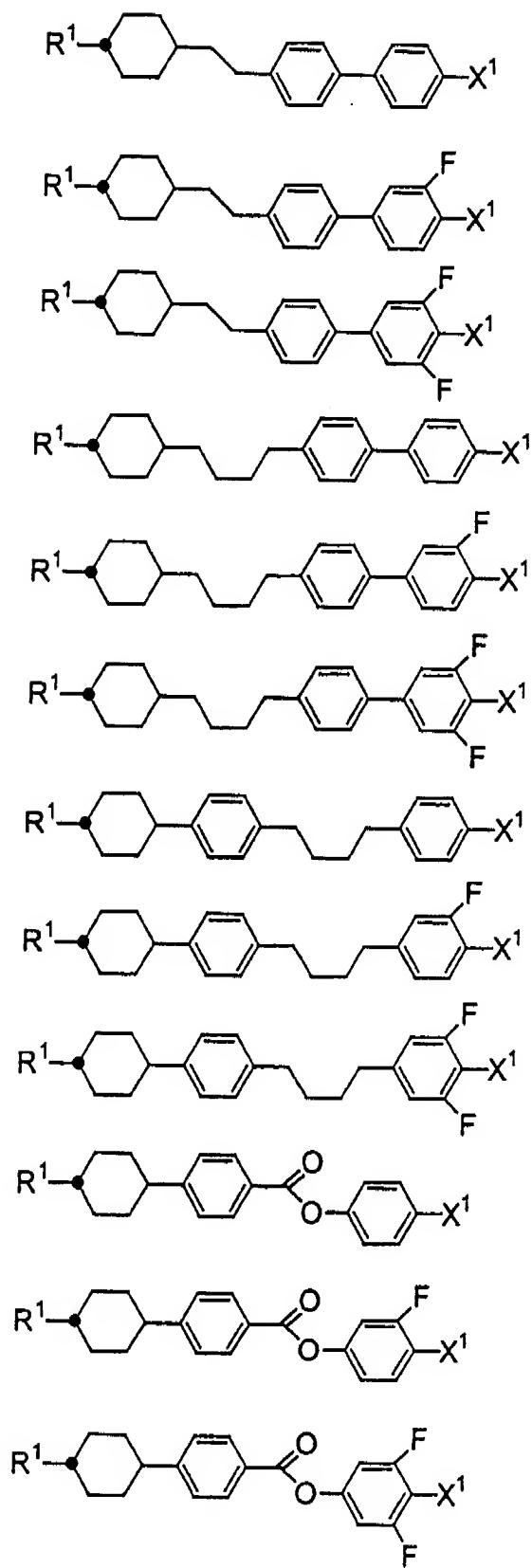
本発明の液晶表示素子に用いる液晶組成物は、一般式(9)～(19)のいずれかで表される化合物群から液晶組成物の目的に応じて選択される化合物を混合することにより得られる。さらに、しきい値電圧、液晶相温度範囲、屈折率異方性、誘電率異方性および粘度等を調製する目的で公知の化合物を混合することもできる。また、これらの化合物を構成する原子は、その同位体で置換されていても良い。

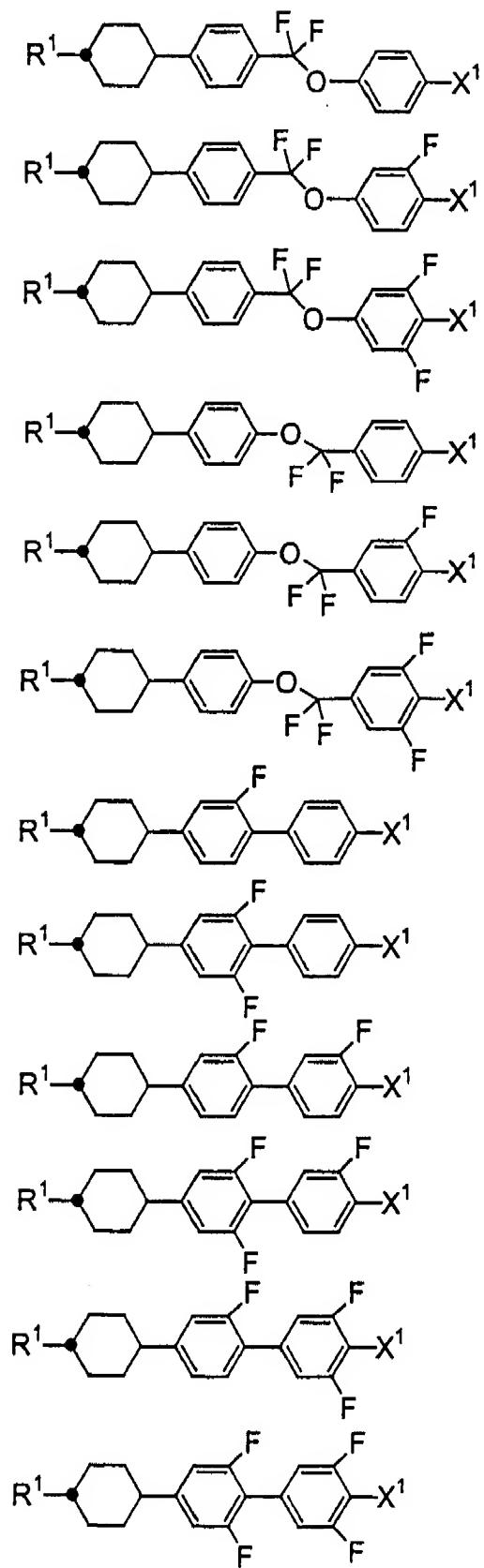
本発明の液晶表示素子を構成するための液晶組成物に用いられる、一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げることができる。

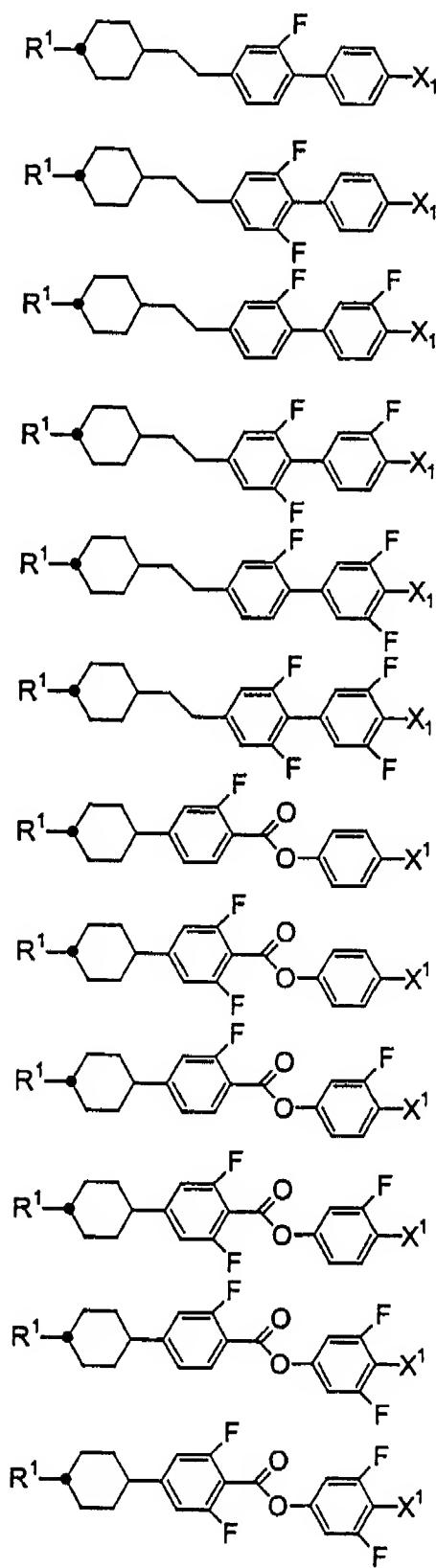


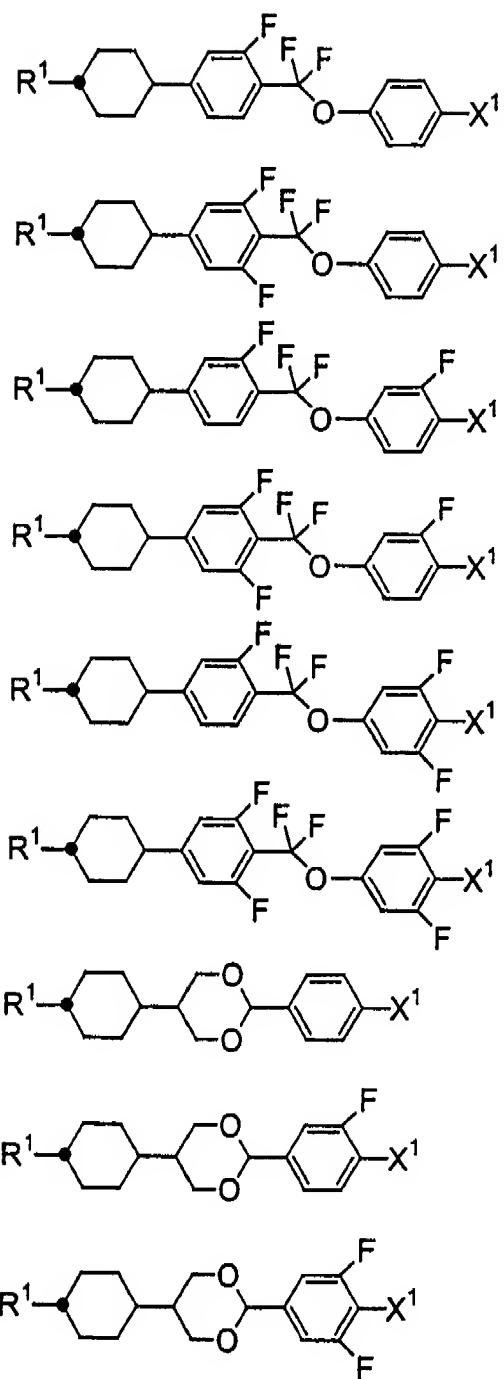


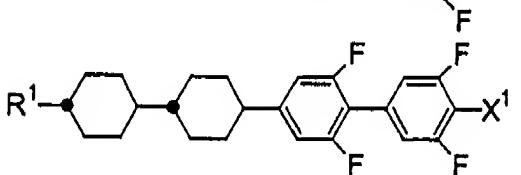
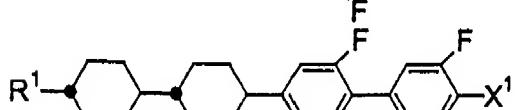
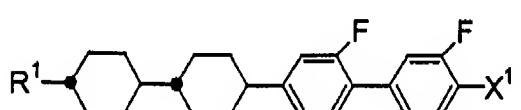
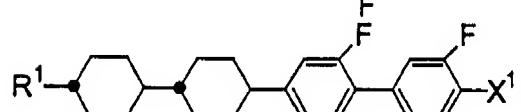
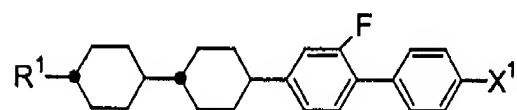
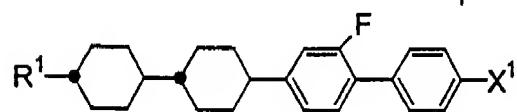
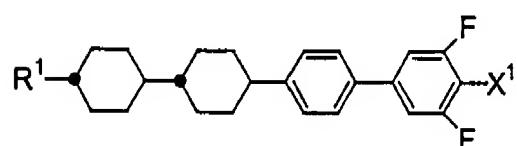
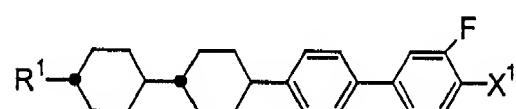
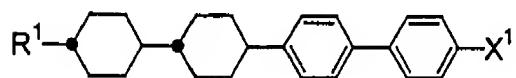
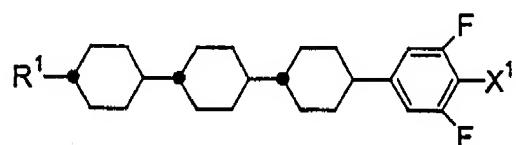
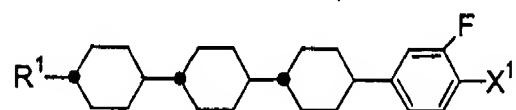


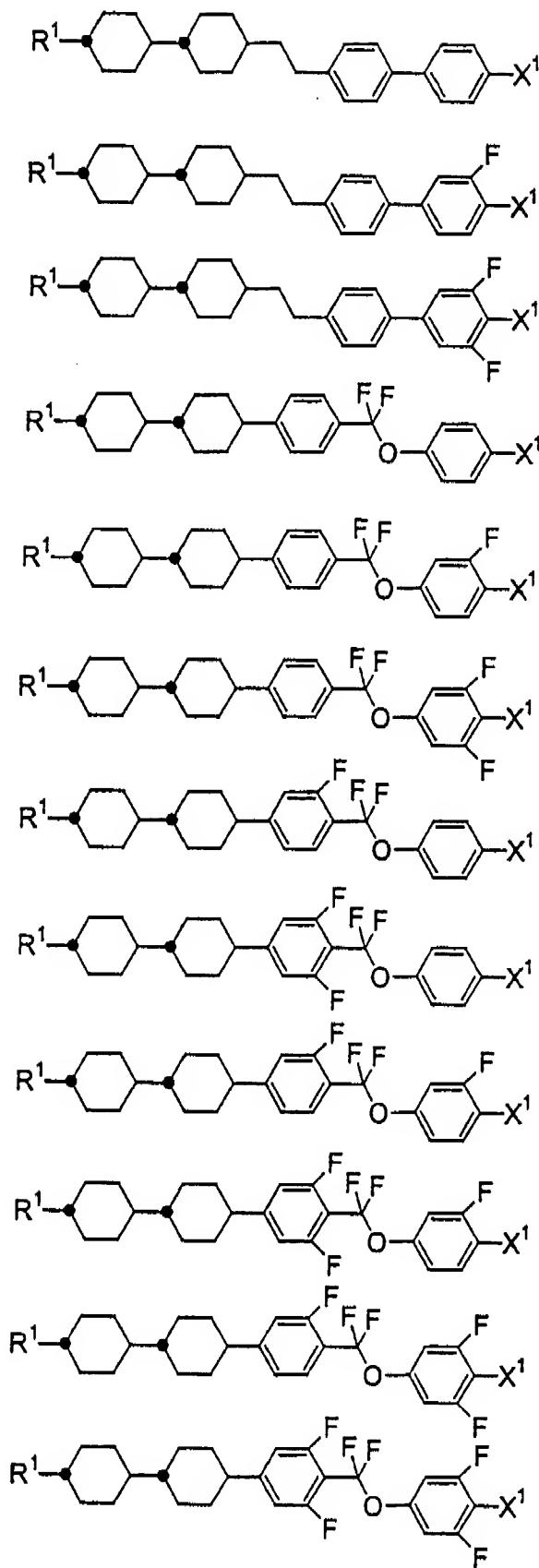












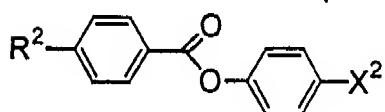
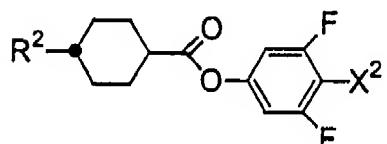
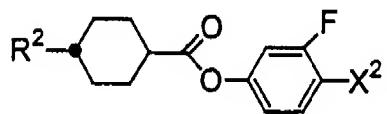
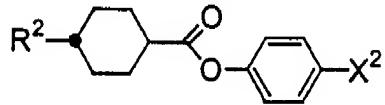
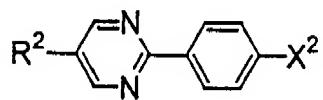
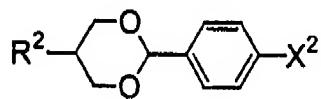
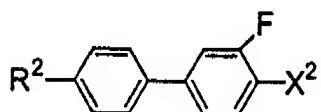
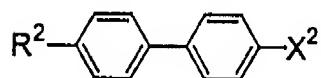
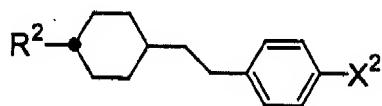
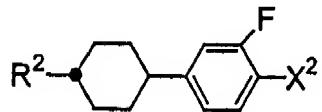
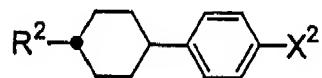
(これらの式中のR¹およびX¹は一般式(9)～(11)についての説明中の記述と同様の意味を示す。)

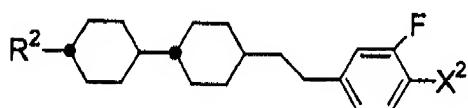
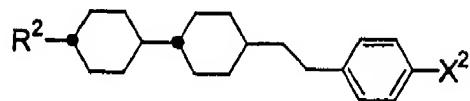
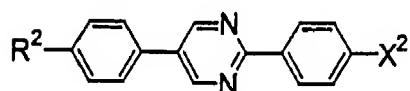
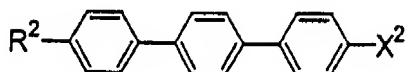
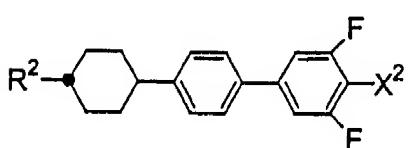
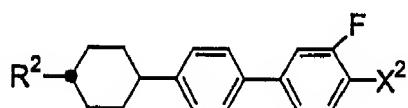
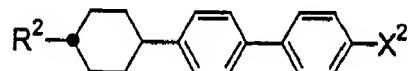
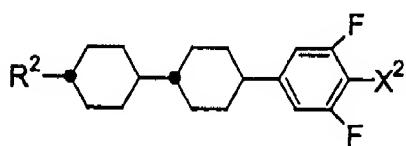
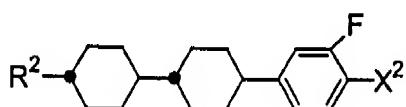
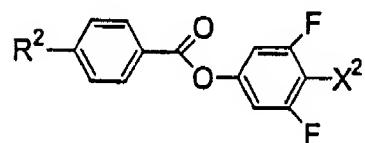
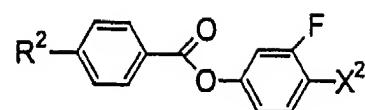
一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物は誘電率異方性値が正の化合物であり、熱的安定性や化学的安定性が非常に優れており、特に、高い
5 電圧保持率や大きい比抵抗値のような高信頼性が要求されるTFT用の液晶組成物を調製する場合に、極めて有用な化合物である。

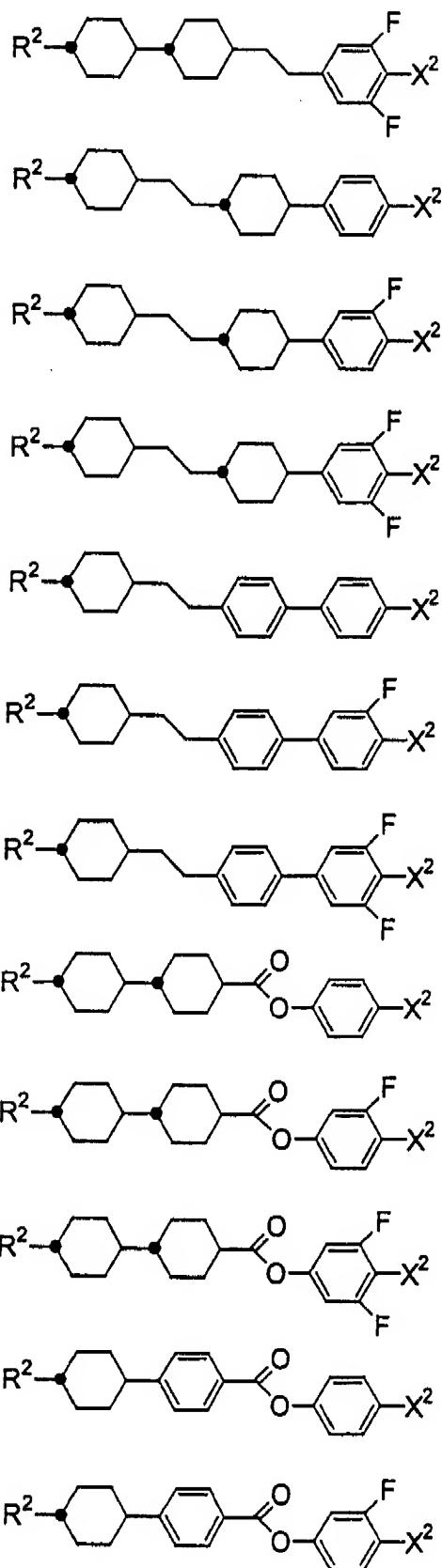
TFT用の液晶組成物を調製する場合、一般式(9)、(10)または(11)
10)で表される化合物の使用量は、液晶組成物の全量に対して0.1～99.9重量%の範囲であるが、好ましくは10～97重量%、より好ましくは40～95重量%の範囲である。また、一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物を、粘度調整の目的でさらに含有してもよい。

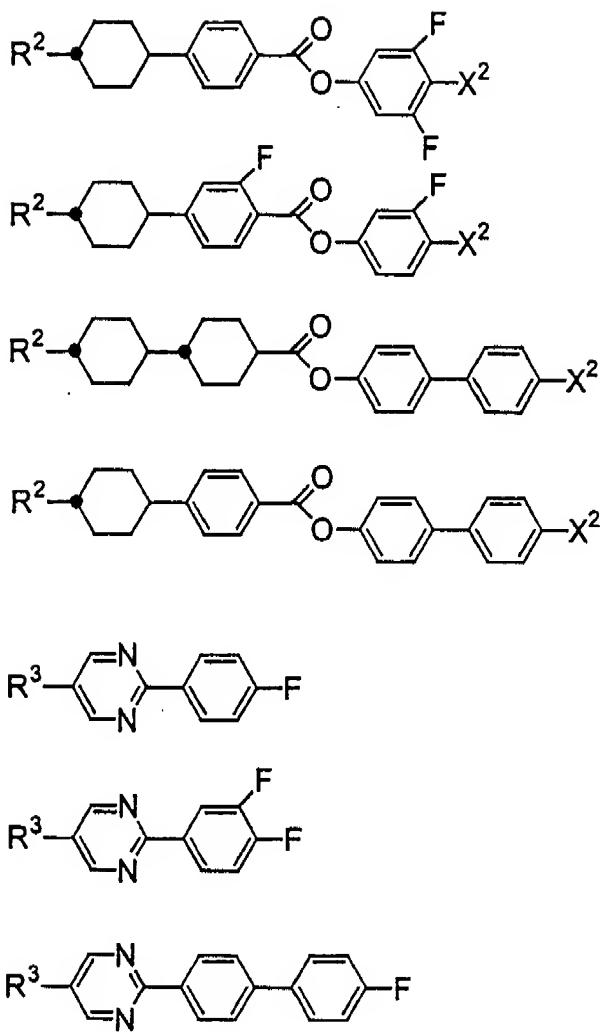
STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合も、一般式(9)、(10)
15 または(11)で表される化合物を使用することができるが、50重量%以下で使用することが好ましい。

本発明の液晶表示素子を構成するための液晶組成物に用いられる、一般式(1)
20 または(13)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げることができる。









(これらの式中のR²、R³およびX²は、一般式(12)および(13)についての説明中の記述と同様の意味を示す。)

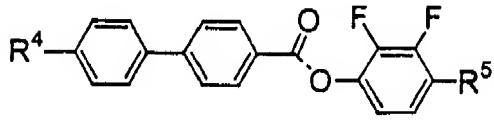
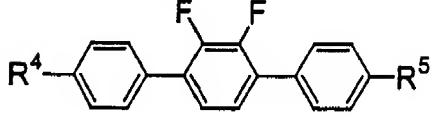
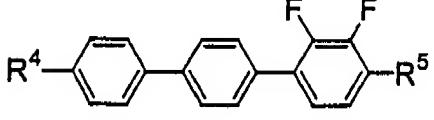
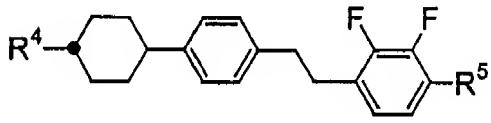
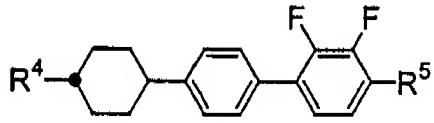
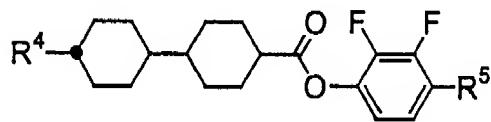
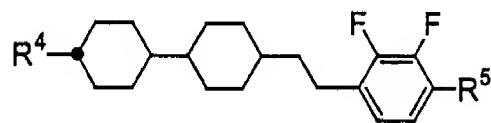
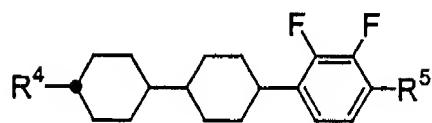
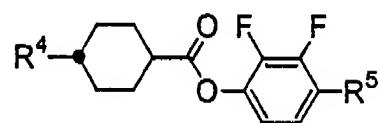
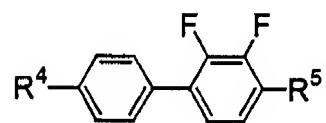
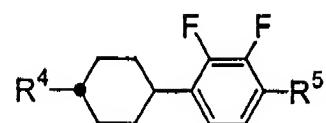
一般式(12)または(13)で表される化合物は誘電率異方性値が正でその値が大きいので、液晶組成物のしきい値電圧を小さくする目的で使用するのに特に適している。また、屈折率異方性値の調整、透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的にも使用される。さらに、STNまたはTN用の液晶組成物の電圧-透過率特性の急峻性を改良する目的にも使用される。

一般式(12)または(13)で表される化合物は、STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合には、特に有用な化合物である。

液晶組成物中に一般式(12)または(13)で表される化合物の量が増加す

ると、液晶組成物のしきい値電圧は小さくなるが、粘度が上昇する。したがって、液晶組成物の粘度が要求値を満足している限り、多量に使用した方が低電圧駆動できるので有利である。S-T-NまたはT-N用の液晶組成物を調製する場合に、一般式（12）または（13）で表される化合物の使用量は、液晶組成物全量に対して0.1～99.9重量%の範囲であるが、好ましくは10～97重量%、より好ましくは40～95重量%である。

本発明の液晶表示素子を構成する液晶組成物に用いられる一般式（14）、（15）または（16）で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げることができる。

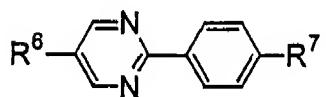
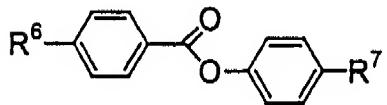
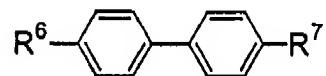
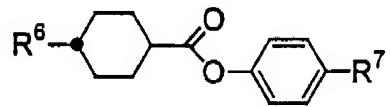
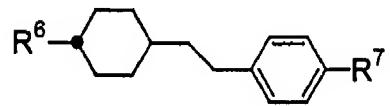
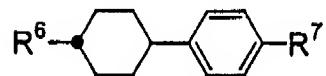
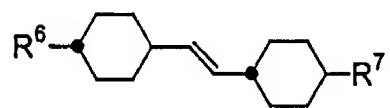
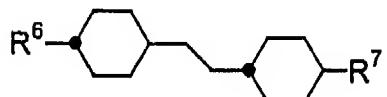
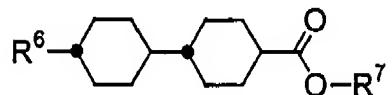


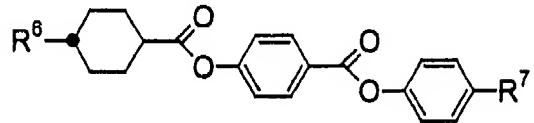
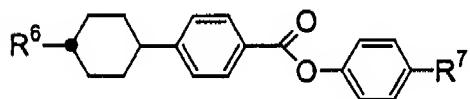
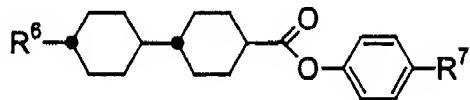
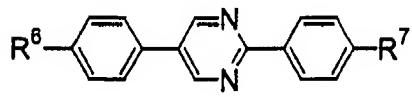
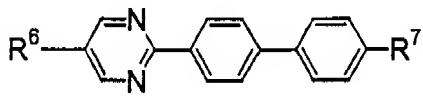
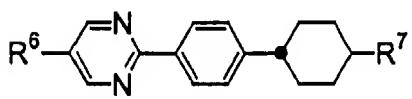
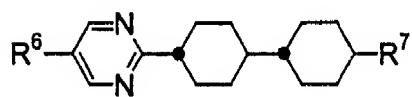
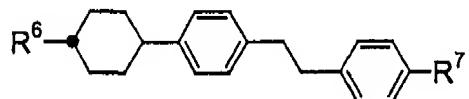
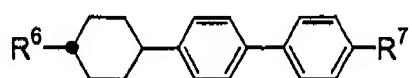
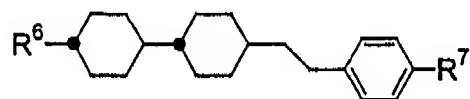
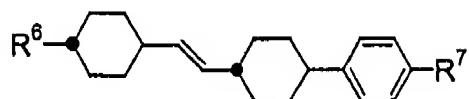
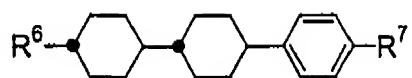
(これらの式中のR⁴およびR⁵は、一般式(14)～(16)についての説明中の記述と同様の意味を示す。)

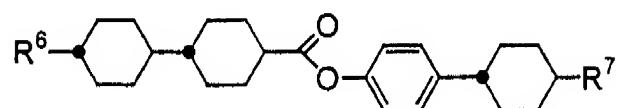
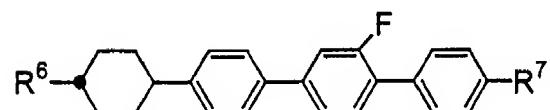
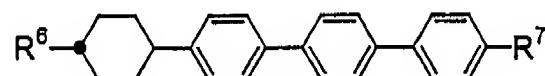
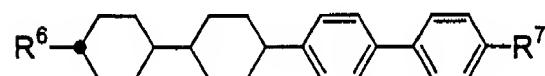
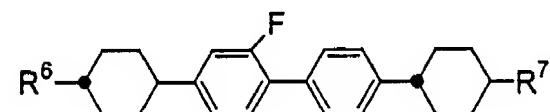
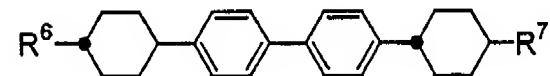
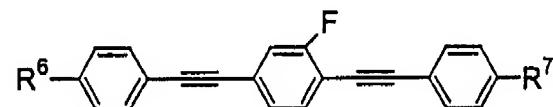
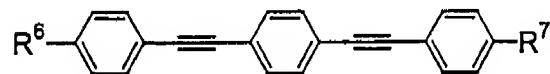
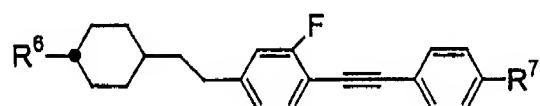
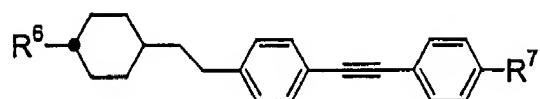
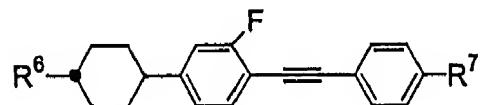
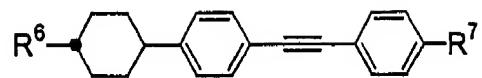
一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物は、誘電率異方性値が負の化合物である。一般式(14)で表される化合物は2環化合物であるの
5 で、主としてしきい値電圧の調整、粘度調整または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式(15)で表される化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式(16)で表される化合物はネマチックレンジを広げる目的の他、しきい値電圧を小さくする目的および屈折率異方性値を大きくする目的で使用される。

10 一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物は、主として誘電率異方性値が負である液晶組成物に使用される。その使用量を増加させると組成物のしきい値電圧が小さくなり、粘度が大きくなる。したがって、しきい値電圧に対して要求される値を満足している限り、少なく使用することが望ましい。しかしながら、誘電率異方性の絶対値が5以下であるので、液晶組成物全量に対し
15 て40重量%より少なくなると電圧駆動ができなくなる場合がある。一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物の使用量は、誘電率異方性値が負であるTFT用の組成物を調製する場合には40重量%以上が好ましいが、50～95重量%が好適である。また弾性定数をコントロールし、組成物の電圧一
20 透過率曲線を制御する目的で、一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物を誘電率異方性値が正である組成物に混合する場合もある。この場合の一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物の使用量は30重量%以下が好ましい。

本発明の液晶表示素子に用いる液晶組成物に用いられる一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物の好ましい例として以下の化合物を挙げる
25 ことができる。





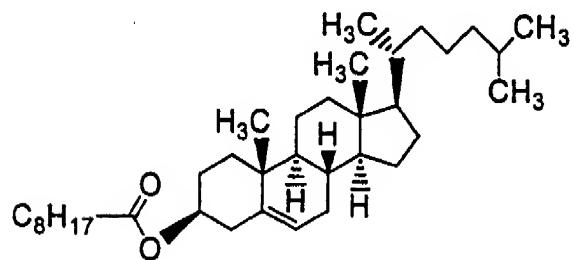
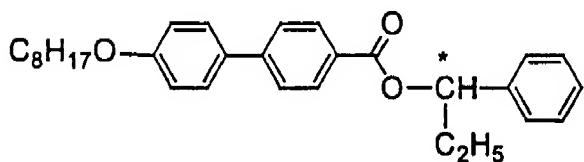
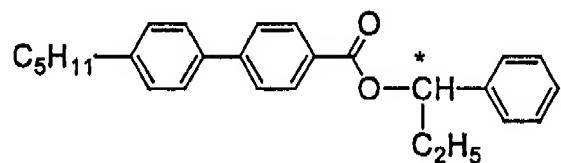
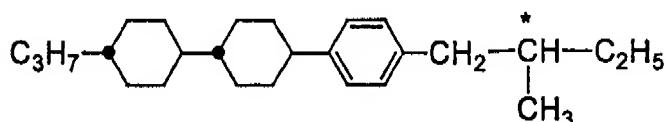
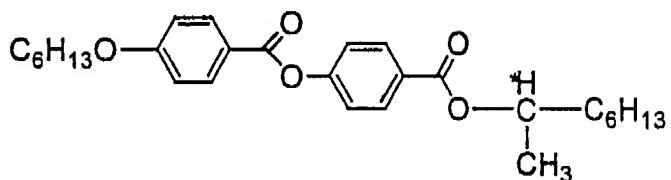
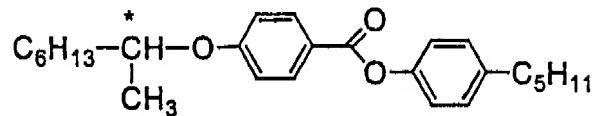
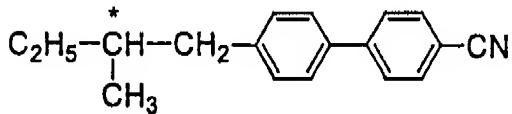
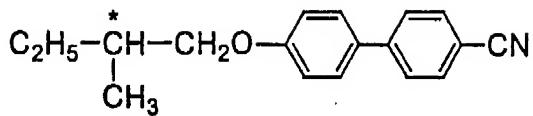


(これらの式中のR⁶およびR⁷は、一般式(17)～(19)についての説明中の記述と同様の意味を示す。)

一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物は、誘電率異方性の絶対値が小さく、中性に近い化合物である。一般式(17)で表される化合物
5 は主として粘度調整または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。また、一般式(18)および(19)で表される化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的または屈折率異方性値の調整の目的で使用される。

一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物の使用量を増加させると液晶組成物のしきい値電圧が大きくなり、粘度が小さくなる。従って、液晶組成物のしきい値電圧に対して要求される値を満足している限り、これらの化合物を多量に使用することが望ましい。TFT用の液晶組成物を調製する場合に一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物の使用量は、液晶組成物全量に対して好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下である。また、STNまたはTN用の液晶組成物を調製する場合には、一般式(1
15 7)、(18)または(19)で表される化合物の使用量は、液晶組成物全量に対して好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下である。

また、本発明の液晶表示素子では、OCB(Optically Compensated Birefringence)モード用液晶組成物等の特別な場合を除き、液晶組成物に対してらせん構造を誘起させることによってねじれ角に合った螺旋ピッチに調整したり、逆ねじれ(reverse twist)を防いだりする目的で、通常、光学活性化合物を添加する。このような目的で公知のいずれの光学活性化合物も使用できるが、好ましい例として以下の光学活性化合物を挙げることができる。



本発明の液晶表示素子に使用される液晶組成物は、通常、これらの光学活性化合物を添加して、ねじれのピッチを調整する。ねじれのピッチは、TFT用およびTN用の液晶組成物であれば40～200μmの範囲に調整するのが好ましい。

S T N用の液晶組成物であれば6～20 μ mの範囲に調整するのが好ましい。また、双安定TN (B i s t a b l e TN) モード用の場合は、1. 5～4 μ mの範囲に調整するのが好ましい。また、ピッチの温度依存性を調整する目的で、2種以上の光学活性化合物を添加してもよい。

- 5 本発明の液晶表示素子に用いる液晶組成物は、通常用いられる方法、例えば種々の成分を高温度下で互いに溶解させる方法等により一般に調製することができる。また、本発明の液晶表示素子は、用いる液晶組成物中に必要により適當な添加物を加えることによって、意図する用途に応じた改良がなされ、最適化される。このような添加物は当業者によく知られており、文献等に詳細に記載されている。
- 10 本発明の液晶表示素子には、用いる液晶組成物中にメロシアニン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチソ系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノン系およびテトラジン系等の二色性色素を含めることによるゲストホスト (G H) モード液晶表示素子、ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したN C A P、液晶中に三次元編み目状高分子を形成して作製したポリマー分散型液晶表示素子 (P
- 15 LCD、その代表的な例はポリマーネットワーク液晶表示素子 (P N L C D) である。) の他、複屈折制御 (E C B) モードや動的散乱 (D S) モードの液晶表示素子等が含まれる。

20 図面の簡単な説明

図1は電圧保持率の測定に用いられる回路図である。

図2において、 V_s はゲートパルス幅6.9 μ s、周波数60HZ、波高±4.5Vの矩形波であり、極性変換の周期は16.7msであった。そして、 V_d は図1に示す回路のソースに V_s を印加し、オシロスコープより読みとった波形である。

発明を実施するための最良の形態

1. 各実施例で使用した原料成分およびポリマーの略号についての説明

1) テトラカルボン酸二無水物成分

PMDA : ピロメリット酸二無水物

C B D A : シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

B T D A : ブタンテトラカルボン酸二無水物

5 2) ジアミン化合物成分

D P M : 4, 4' -ジアミノジフェニルメタン

D P E t : 4, 4' -ジアミノジフェニルエタン

4 C h : 1, 1 -ビス [4 - (4 -アミノフェニルメチル) フェニル] -
- 4 -n -ブチルシクロヘキサン

10 5 C h C h : 1, 1 -ビス [4 - (4 -アミノフェノキシ) フェニル] -
- 4 - (4 -ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサン

3) 溶剤成分

N M P : N -メチル -2 -ピロリドン

B C : ブチルセロソルブ

15 4) ポリマー

P A 酸 A : ポリアミド酸 A

P A 酸 B : ポリアミド酸 B

P I : 可溶性ポリイミド

20 2. 本発明で使用したポリマーの合成方法

1) ポリアミド酸の合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた 500 ml 四つ口フラスコに DPM を 4. 89 g および脱水 NMP を 120. 0 g を入れ、乾燥窒素気流下攪拌溶解した。反応系の温度を 5 ~ 70 °C の範囲内に保ちながら PMDA を 2. 69 g および CBD A を 2. 42 g 添加して反応させ、その後、ブチルセロソルブを 70. 0 g 添加し、24 時間反応させ、ポリマー濃度が 5 重量% のポリアミド酸 (PA 酸 B 1) ワニスを 200 g 合成した。その時のポリマーの重量平均分子量は、75, 000 であった。

ポリアミド酸A1についても、原料を変えた以外は上述の方法と同様の方法でポリマー濃度5重量%のワニスを合成した。その際の分子量を表1に示す。

2) 可溶性ポリイミドの合成

温度計、攪拌機、原料投入仕込み口および窒素ガス導入口を備えた200ml

5 四つ口フラスコに6.23gの4Chと4.02gの5ChChを脱水NMP 5
4.37mlと共に入れ、乾燥窒素気流下に攪拌し溶解した。

反応系の温度を5~70℃の範囲内に保ちながらテトラカルボン酸類例のCB
DA1.87gおよびBTDA1.89gを添加し、24時間反応させて濃度2
0重量%のポリアミド酸溶液約70gを得た。この溶液にNMP 70ml、無水
10 酢酸12.6mlおよびピリジン7.75mlを加え、反応系の温度を100~
140℃の範囲内に保ちながら2時間反応させることにより側鎖基含有PI(P
I1)を合成した。

このPI1は、メタノール添加による再沈と単離、NMPによる溶解と純水添
加による再沈等を経て精製され、重量平均分子量として73,000を示すもの
15 であった。

表1：ポリアミド酸および可溶性ポリイミドの原料組成（モル比）

ポリマー	テトラカルボン酸二無水物			ジアミン化合物				分子量
	PMDA	CBDA	BTDA	DPM	DPEt	4Ch	5ChCh	
PA酸 B1	25	25		50				75000
PA酸 A1		35	15		32.5	17.5		83000
PI1		25	25			32.5	17.5	73000

3. 配向膜形成用ワニスの調合

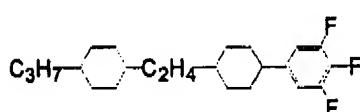
各ポリアミド酸は合成時の5重量%溶液を用い、また可溶性ポリイミドは、ポ
20 リイミド粉末をNMPで溶解し、次いでBCを加えて、最終的にNMP 75重量
%、BC 20重量%、ポリマー5重量%の溶液とした。

これらのワニスは、実施例および比較例に示す割合になるように混合した後、更
に3%に希釈して配向膜形成用塗布液とした。

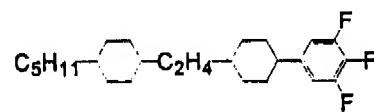
4. 配向膜評価用セルの作製

1) 電圧保持率評価用セルの作製

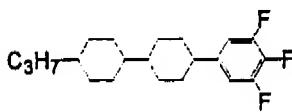
- 透明電極 I T O 付きガラス基板上に各塗布用ワニスをそれぞれスピンナーにて
5 塗布し、80°Cにて約5分間予備焼成し、次いで、200°Cにて、30分間加熱
処理を行った。次いで、配向膜を形成した前記の基板の表面をラビング装置にて
ラビングして配向処理を行った。次いで、前記基板に7μ用のギャップ材を散布
し、配向膜を形成した面を内側にして、周辺を液晶注入孔を残して、エポキシ硬
化剤でシールし、ギャップ7μmのアンチパラレルセルを作製した。
- 10 このセルに液晶材料として下記液晶組成物を注入し、注入孔を光硬化剤で封止し、
UV照射して液晶注入孔を硬化した。次いで、110°Cにて30分間加熱処理を行
い、電圧保持率評価用セルとした。使用した液晶組成物の組成を下記に示す（
%は、重量%を示す）。



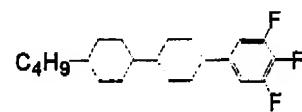
7 %



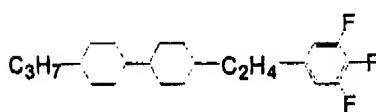
8 %



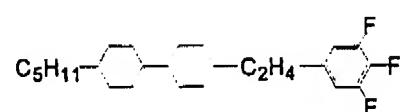
10 %



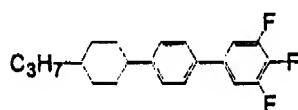
5 %



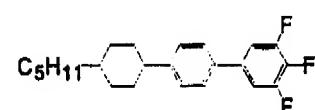
9 %



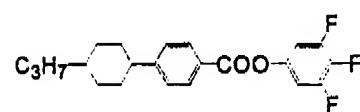
9 %



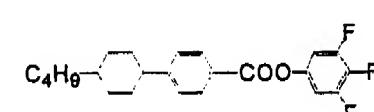
15 %



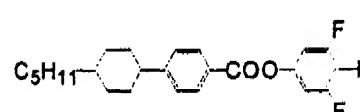
15 %



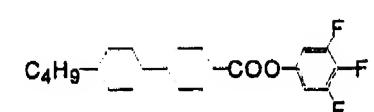
2 %



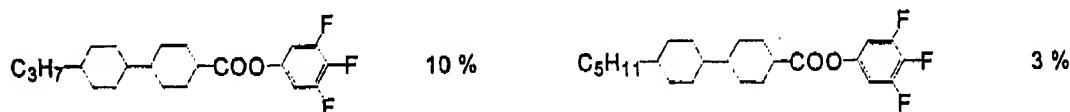
2 %



2 %



3 %



この組成物のN.I.値は8.1.3°Cであり、また複屈折は0.092であった。

2) 焼き付き評価用セルの作製

透明電極ITO付き(マトリックス電極)ガラス基板上に各塗布用ワニスをそれぞれスピナーにて塗布し、80°Cにて約5分間予備焼成し、次いで200°Cにて30分間加熱処理を行った。次に、配向膜を形成した前記の基板の表面をラビング装置にてラビングして配向処理を行った後、前記基板に9μm用のギャップ材を散布し、配向膜を形成した面を内側にして、周辺を液晶注入孔を残してエポキシ硬化剤でシールし、ギャップ9μmの90°ツイストセルを作製した。

15 3) プレチルト角測定用セルの作製

電圧保持率評価用セルの作製において、 $20\ \mu$ 用のギャップ材を用いて、 $20\ \mu$ のセル厚を有するアンチパラレルセルを作製した以外は、同様の方法によってプレチルト測定用セルを作製した。尚、プレチルト測定における液晶材料も電圧保持率評価時の液晶材料（カイラル剤は除く）と同じものを用いた。

20

5. 液晶セルの評価方法

以下に本発明で評価したワニスの配向膜材料としての評価方法について説明する。

1) 電圧保持率の測定方法

電圧保持率の測定方法については、図1および図2に示したように、ゲート幅69μs、周波数60Hz、波高±4.5Vの矩形波(V_s)をソースに印加し、変化するドレイン(V_d)をオシロスコープで読みとることにより行った。もし、

電圧保持率が 100 % の場合は、図 2 に示す V_D は、点線で示す長方形の形になるが、通常は徐々に 0 に近づく実線となる。保持率の算出方法としては、斜線の面積と波線の面積とより、斜線部の面積の百分率をもって表した。従って、電圧保持率としては、100 % が最大値となる。電圧保持率の測定は 60 °C で測定した。

5 た。

2) 焼き付きの評価方法

液晶を充填した焼き付き評価用セルに、60 °C にて、直流電圧 5 V、3 時間印加した。次いで室温にて、交流電圧 4 V（周波数 0.01 Hz）を印加し、直交ニコル下で、目視にて焼き付きの発生状況を評価した。焼き付きの評価は下記の 10 ようにして判定した。

○：焼き付き無し ×：焼き付き有り

3) プレチルト角の測定方法

液晶のプレチルト角の測定は、通常行われているクリスタルローテーション法にて測定した。

15 4) 塗布性の評価方法

塗布性については、前述のセル作製時におけるスピンナーでのワニス塗布時のハジキ性を評価した。判定基準は下記の通りである。

○：ハジキなし

△：基板周辺にハジキ発生

20 ×：基板の中央部に集中、またはその傾向有り

6. 比較例 1 ~ 14 および実施例 1 ~ 14

ポリアミド酸 B 1 (PA 酸 B 1) に、可溶性ポリイミド (PI 1) のみ、またはポリアミド酸 A の成分 (PA 酸 A 1) のみを混合した場合の結果を表 2 に示す。 25 また、3 者を混合した場合の結果を表 3 および表 4 に示す。なお、表 2 ~ 4 において、略号 VHR は電圧保持率 (%) を示し、ポリマー成分の欄の数字は重量による混合比を示す。

この結果から、PA 酸 B 1 に PA 酸 A 1 を併用した場合、および更に PI 1 を併

用した3成分系の場合は、PA酸B1に可溶性ポリイミドのみを混合した場合に比べてプレチルト角が大きくなることが判る。なお、PI1とPA酸A1の原料として用られたジアミン成分を比較すると分かるように、PI1の方がより長い側鎖基を有する成分が併用されている。更に、長い側鎖基を有する成分の量もPI1の方がPA酸A1の場合より多いので、原料面からみるとPI1の方がPA酸A1よりプレチルト角を大きくすることに寄与してもよい筈である。このことは、機構は明らかではないが、ポリイミドではプレチルト角を大きくしにくいことを示すものである。この結果から、プレチルト角が小さい場合に起きやすいドメインの発生を容易に防止できるであろうことが予測できる。従って、プレチルト角を大きくする目的で多量のポリイミドを混合する必要がなくなるので、ポリイミドを多量に混合する場合に生じる塗布性の悪化も防止できる。

更に、ポリアミド酸B成分とポリアミド酸A成分との混合系で問題となる焼き付きについても、3成分混合系とすることにより改善されることが判るし、またポリアミド酸Bのない系では、電圧保持率も小さく焼き付きも悪い。なお、これらの実施例においては、膜厚も均一であり（膜の干渉色が均一であることから判断した）、液晶の配向性においても全く問題はなかった。

表2：比較例1～10

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PA酸B1	94	92	90	80	0	94	92	90	80	0
PI1	6	8	10	20	100	0	0	0	0	0
PA酸A1	0	0	0	0	0	6	8	10	20	100
プレチルト角	0.8	1.2	1.4	2.6	—	6.6	8.7	10.2	10.9	10.7
塗布性	○	○	○	△	×	○	○	○	○	○
VHR	98.6	98.5	98.4	98.2	—	98.8	98.6	98.6	98.4	96.8
焼き付き	○	○	○	○	—	×	×	×	×	×

表3：実施例1～8および比較例11～12

実施例1～4および比較例11ではPI1/PA酸A1=20/80であり、

また実施例5～8および比較例12ではPI1/PA酸A1=80/20である。

	実施例				比較例 11	実施例				比較例 12
	1	2	3	4		5	6	7	8	
PA酸B1	94.0	92.0	90.0	80.0	0	94.0	92.0	90.0	80.0	0
PI1	1.2	1.6	2.0	4.0	20	4.8	6.4	8.0	16.0	80
PA酸A1	4.8	6.4	8.0	16.0	80	1.2	1.6	2.0	4.0	20
プレチル角	5.6	7.3	7.3	6.8	5.2	2.7	3.0	3.4	4.3	4.0
塗布性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×
VHR	98.6	98.7	98.7	98.6	96.8	98.6	98.7	98.7	98.5	96.5
焼き付き	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×

表4：実施例9～14および比較例13～14

実施例9～12および比較例13ではPI1/PA酸A1=60/40であり、

- 5 また実施例13～14および比較例14ではPI1/PA酸A1=10/90である。

	実施例				比較例 13	実施例		比較例 14
	9	10	11	12		13	14	
PA酸B1	94.0	92.0	90.0	80.0	0	90.0	80.0	0
PI1	3.6	4.8	6.0	12.0	60	1.0	2.0	10
PA酸A1	2.4	3.2	4.0	8.0	40	9.0	18.0	90
プレチル角	3.5	4.1	4.6	4.9	4.5	8.8	8.9	8.0
塗布性	○	○	○	○	×	○	○	△
VHR	98.8	98.7	98.7	98.6	96.5	98.6	98.4	98.0
焼き付き	○	○	○	○	×	○	○	×

産業上の利用可能性

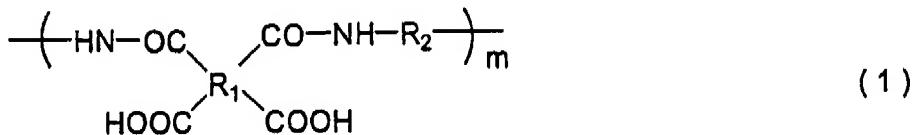
- 10 本発明のワニス組成物を液晶配向剤に用いることにより、配向性および塗布性がよく、プレチル角が任意に調節でき、焼き付きがないかまたは少なく、電圧

保持率も大きな優れた液晶表示素子を得ることができる。

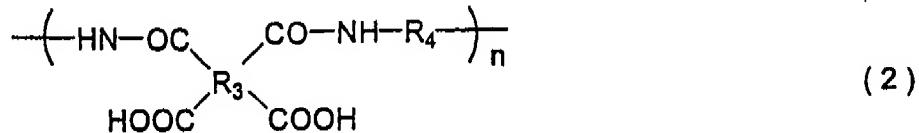
本発明のワニス組成物は、TFT素子（TN型TFT、IPS素子）、STN素子、またはOCB素子などにおいて特に好ましく用いられるが、電気特性に優れ、プレチルト角も任意に調節可能であるため、強誘電性液晶、反強誘電性液晶
5 表示素子用配向剤としても使用可能である。また、本発明のワニス組成物による薄膜は、電気特性が優れることから保護膜、絶縁膜として用いても良い。

請求の範囲

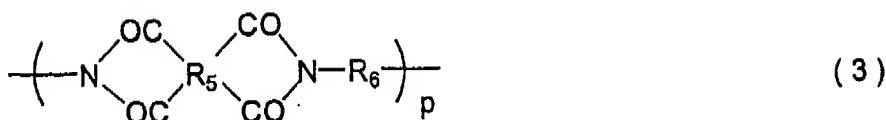
1. 一般式（1）で示されるポリアミド酸B、一般式（2）で示されるポリアミド酸Aおよび一般式（3）で示される可溶性ポリイミドを含有するポリマー成分とこのポリマー成分を溶解する溶剤を含有し、このポリマー成分におけるポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの割合が重量比で1／99～99／1であり、ポリアミド酸Aと可溶性ポリイミドの合計量がポリマー成分中の1～80重量%であり、ポリアミド酸Bがポリマー成分中の99～20重量%であり、ワニス組成物全量中に占めるポリマー成分の割合が0.1～40重量%であるワニス組成物。



(式中、R₁はテトラカルボン酸類由來の4価有機残基、R₂はジアミン由來の2価有機残基であって、それぞれ側鎖基を有しない残基、炭素数3未満の側鎖アルキル基を有する残基またはこれらが混合された組成の残基であり、mは正の整数である。)



(式中、R₃はテトラカルボン酸類由來の4価有機残基、R₄はジアミン由來の2価有機残基であって、R₃およびR₄の少なくとも一方が炭素数3以上の側鎖基を有する残基であるかまたは該残基を含む組成の残基であり、nは正の整数である。)

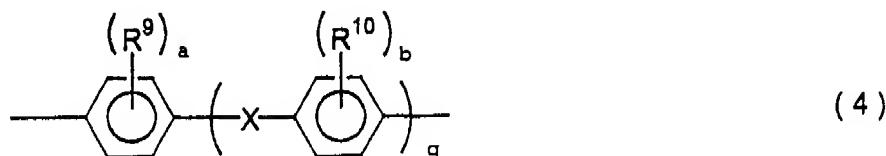


(式中、 R_5 はテトラカルボン酸類由來の 4 値有機残基、 R_6 はジアミン由來の 2 値有機残基であって、 p は正の整数である。)

2. ポリマー成分中の一般式 (3) で示される可溶性ポリイミドが、 R_5 で示されるテトラカルボン酸類由來の 4 値有機残基および R_6 で示されるジアミン由來の 2 値有機残基の少なくとも一方に、炭素数 3 以上の側鎖基を有する残基を含むものであり、ポリアミド酸 A と可溶性ポリイミドの割合が重量比で 10 / 90 ~ 90 / 10 であり、ポリアミド酸 A と可溶性ポリイミドの合計量がポリマー成分中の 2 ~ 50 重量% である、請求項 1 項に記載のワニス組成物。

10 3. 一般式 (1) で示されるポリアミド酸 B において、 R_1 で示されるテトラカルボン酸類由來の 4 値有機残基のうちその 10 ~ 100 モル% が脂環式系テトラカルボン酸類由來の 4 値有機残基であり、 R_2 で示されるジアミン由來の 2 値有機残基が、芳香族系ジアミン由來の 2 値有機残基、脂環式系ジアミン由來の 2 値有機残基、および芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうちの 2 種以上の基 15 を含むジアミン由來の 2 値有機残基からなる群から選択される少なくとも 1 種の 2 値有機残基を含む組成の残基である、請求項 1 または 2 に記載のワニス組成物。

4. 一般式 (1) で示されるポリアミド酸 B において、 R_1 で示されるテトラカルボン酸類由來の 4 値有機残基のうちその 10 ~ 100 モル% が脂環式系テトラカルボン酸類由來の 4 値有機残基であり、 R_2 で示されるジアミン由來の 2 値有機残基のうちその 1 ~ 100 モル% が一般式 (4) で示される残基からなる 20 群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のワニス組成物。



(式中、Xは単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
 CH_2 または $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ を示し、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素、
メチル基またはエチル基を示し、aおよびbはそれぞれ1または2、qは0~3
の整数であるが、qが2または3の場合、各Xは互いに異なっていてもよい。)

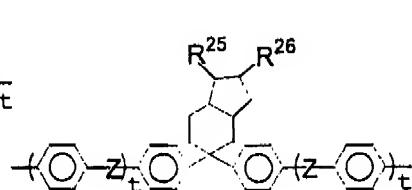
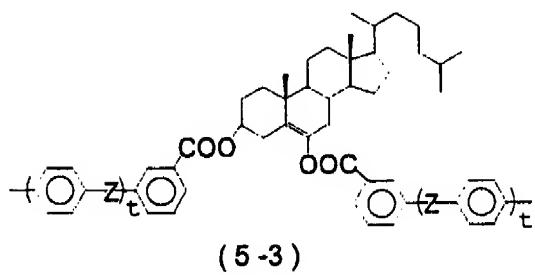
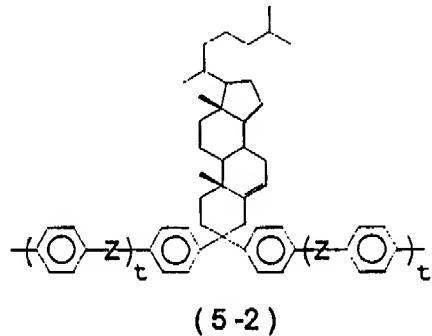
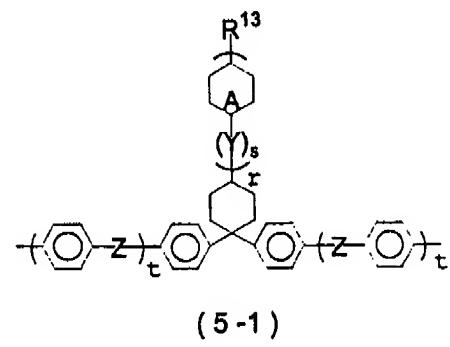
5 5. 一般式(1)で示されるポリアミド酸Bにおいて、 R_1 で示されるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基のうちその10~100モル%がシクロブタ
ンテトラカルボン酸類由来の4価有機残基であり、 R_2 で示されるジアミン由來
の2価有機残基が、4, 4'ージアミノジフェニルメタン、4, 4'ージアミノ
ジフェニルエタン、1, 4-ビス[2-(4-アミノフェニル)エチル]ベンゼン、
10 1, 4-ビス(4-アミノフェニルメチル)ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4
ーアミノフェニルメチル)フェニル]プロパンおよびビス[4-(4-アミノフェ
ニルメチル)フェニル]メタンからなる化合物群から選ばれる少なくとも1種の
化合物由來の2価の有機残基を含む組成の残基であるである、請求項1~4のい
ずれか1項に記載のワニス組成物。

15 6. 一般式(2)で示されるポリアミド酸Aにおいて、 R_3 が芳香族系テトラカルボン酸類由來の4価有機残基、脂肪族系テトラカルボン酸類由來の4価有
機残基および脂環式系テトラカルボン酸類由來の4価有機残基からなる群から選
択される少なくとも1種の4価有機残基からなり、 R_4 が芳香族系ジアミン由來
の2価有機残基、脂環式系ジアミン由來の2価有機残基、脂肪族系ジアミン由來
20 の2価有機残基、および芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうちの2種以上の
基を含むジアミン由來の2価有機残基からなる群から選択される少なくとも1種
の2価有機残基からなる、請求項1~5のいずれか1項に記載のワニス組成物。

7. 一般式(2)で示されるポリアミド酸Aにおいて、 R_4 で示されるジア
ミン由來の2価有機残基のうちその1~100モル%が炭素数3以上の側鎖基を
25 有するジアミン由來の2価有機残基である、請求項1~6のいずれか1項に記載
のワニス組成物。

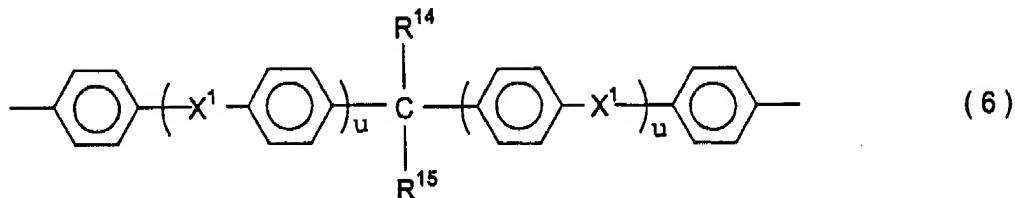
8. 一般式(2)で示されるポリアミド酸Aにおいて、 R_3 で示されるテトラカルボン酸類由來の4価有機残基が、その必須成分としてピロメリット酸類残

基、シクロブantanテトラカルボン酸類残基、またはピロメリット酸類残基とシクロブantanテトラカルボン酸類残基の両方を含み、R₄で示されるジアミン由來の2価有機残基のうちその1~100モル%が、一般式(5-1)、(5-2)、(5-3)、(5-4)、(6)、(7)または(8)で示される残基からなる
5 群から選ばれる少なくとも1種であり、その99~0モル%が前記一般式(4)で示される残基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~7のいずれか1項に記載のワニス組成物。

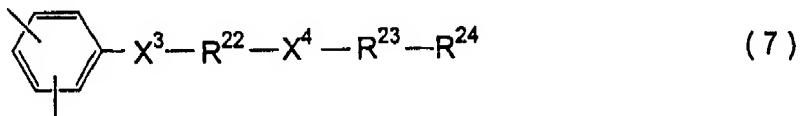


(これらの式において、R¹³、R²⁵およびR²⁶はそれぞれ独立して水素、または
10 は炭素数1~12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、環Aはベンゼン環または
シクロヘキサン環、Zは単結合、CH₂、CH₂CH₂または酸素を示し、rは0
~3、sは0~5、tは0~3のそれぞれ整数であるが、tが2または3の場合、
各Zは互いに同じでも異なっていてもよい。また、ベンゼン環またはシクロヘキ
サン環上の任意の水素は炭素数1~4のアルキル基で置換されていてもよい。但
15 し、一般式(5-2)および(5-3)におけるステロイド骨格は、任意の環が

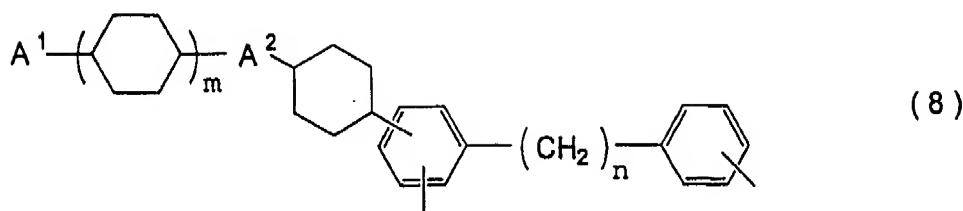
縮小、拡大、開裂あるいは3員環を含むものであってもよく、任意の位置の不飽和結合が増加または減少したものであってもよく、任意の位置の水素原子またはアルキル基が任意の1価の有機基で置換されたものであってもよい。)



- 5 (式中、 X^1 は単結合、 CH_2 、 CH_2CH_2 または酸素を示し、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立して水素、または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を示すが、 R^{14} および R^{15} の少なくとも一方は炭素数3以上の直鎖もしくは分岐状のアルキル基またはパーフルオロアルキル基を示し、 u は0～3の整数であるが、 u が2または3の場合、各 X^1 は互に同じでも異なっていてもよい。また、ベンゼン環上の任意の水素は炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。)
- 10



- (式中、 X^3 および X^4 はそれぞれ独立して単結合、O、 COO 、 OCO 、NH、 CONH または $(\text{CH}_2)_n$ を示し、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立して単結合、芳香族環または/および脂環式環を有する1～3環の基 (R^{22} または/および R^{23} が2または3個の環を有する場合は、それらの環は単結合、O、 COO 、 OCO 、NH、 CONH または $(\text{CH}_2)_n$ で結合されていてもよい)、またはステロイド系基を示し、 R^{24} は水素、フッ素、炭化水素基、フッ化炭化水素基、アルコキシ基、シアノ基またはOH基を示し、 n は1～5の整数である。)
- 15
- 20



(式中、A¹は水素原子、または炭素数1～12の直鎖もしくは分岐状のアルキル基であり、この基中の隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、A²は単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、この基中の隣り合わない任意のメチレン基は酸素原子で置換されていてもよく、mは0～3、nは1～5のそれぞれ整数である。)

9. 一般式(3)で示される可溶性ポリイミドにおいて、R₅で示されるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基が、芳香族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基、脂肪族系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基および脂環式系テトラカルボン酸類由来の4価有機残基からなる群から選択される少なくとも1種の4価有機残基であり、R₆で示されるジアミン由来の2価有機残基が、芳香族系ジアミン由来の2価有機残基、脂環式系ジアミン由来の2価有機残基、脂肪族系ジアミン由来の2価有機残基、および芳香族基、脂環式基および脂肪族基のうちの2種以上の基を含むジアミン由来の2価有機残基からなる群から選択される少なくとも1種の2価有機残基である、請求項1～8のいずれか1項に記載のワニス組成物。

10. 一般式(3)で示される可溶性ポリイミドにおいて、R₅で示されるジアミン由来の2価有機残基のうちその1～100モル%が、炭素数3以上の側鎖基を有するジアミン由来の2価有機残基である、請求項1～9のいずれか1項に記載のワニス組成物。

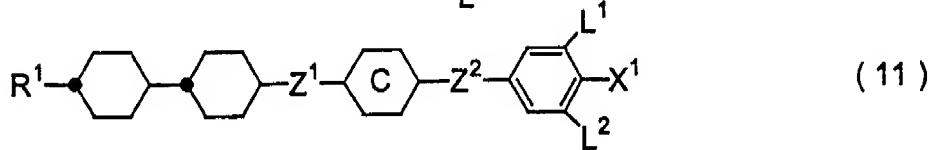
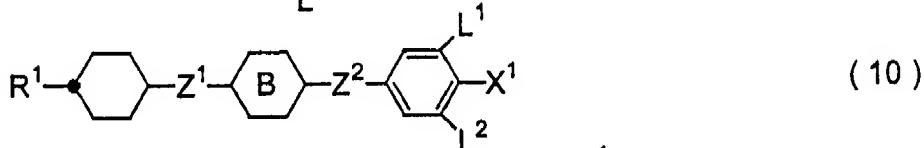
11. 一般式(3)で示される可溶性ポリイミドにおいて、R₅で示されるテトラカルボン酸類由来の4価有機残基が、トリカルボキシクロペンチル酢酸、3, 3, 4-トリカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン琥珀酸、シクロブタンテトラカルボン酸およびブタンテトラカルボン酸の各酸類残基から

なる群から選ばれる少なくとも1種であり、R₆で示されるジアミン由来の2価有機残基のうちその1～100モル%が、一般式(5-1)、(5-2)、(5-3)、(5-4)、(6)、(7)または(8)で示される残基からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、その99～0モル%が一般式(4)で示される残基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、前記(1)～(10)項のいずれか1項に記載のワニス組成物。

12. 請求項1～11のいずれか1項に記載のワニス組成物を用いることを特徴とする液晶配向剤。

13. 請求項12に記載の液晶配向剤を用いて形成した配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

14. 一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物および任意成分である少なくとも1種の光学活性化合物を含有し、2種以上の化合物からなる液晶組成物を用いる、請求項13に記載の液晶表示素子。

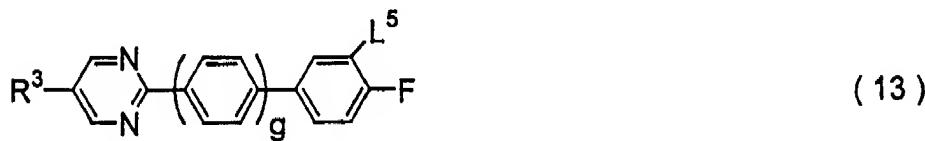
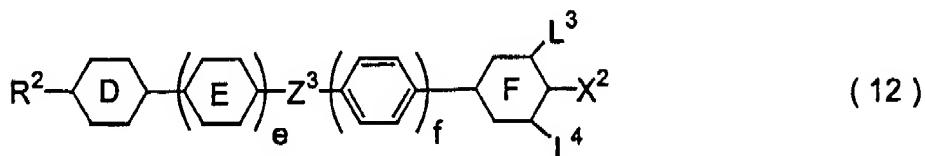


15

(これらの式中、R¹は炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-または-CH=CH-で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されてもよく；X¹はフッ素原子、塩素原子、-OCF₃、-OCF₂H、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₂CF₂Hまたは-OCF₂CFHCF₃を示す。)

し； L^1 および L^2 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； Z^1 および Z^2 は各々独立して 1, 2-エチレン、1, 4-ブチレン、-COO-、-C
 5 F_2O- 、-OCF₂-、-CH=CH- または単結合を示し；環Bはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、または水
 素原子がフッ素原子で置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し；環Cは
 トランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは水素原子がフッ素原子で置換されて
 いてもよい 1, 4-フェニレンを示す。)

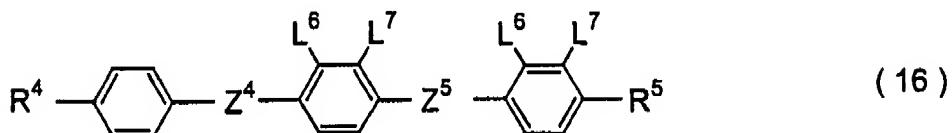
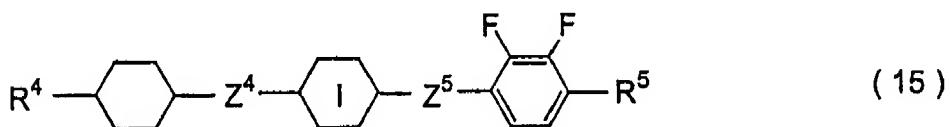
15. 一般式 (12) または (13) で表される化合物からなる群から選択
 される少なくとも 1 種の化合物および任意成分である少なくとも 1 種の光学活性
 10 化合物を含有し、2 種以上の化合物からなる液晶組成物を用いる、請求項 13 に
 記載の液晶表示素子。



(これらの式中、 R^2 および R^3 は各々独立して炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは
 分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は- $O-$
 15 または- $CH=CH-$ で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子
 はフッ素原子で置換されていてもよく； X^2 は- CN 基または- $C\equiv C-CN$ を
 示し；環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1,
 3-ジオキサン-2, 5-ジイルまたはピリミジン-2, 5-ジイルを示し；環
 Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイル、また
 20 は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し；環
 Fはトランス-1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンを示し； Z
 3 は 1, 2-エチレン、-COO- または単結合を示し； L^3 、 L^4 および L^5 は
 各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し； e 、 f および g は各々独立して

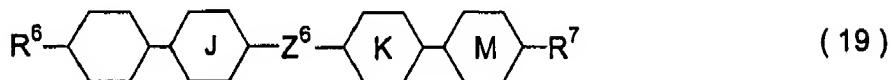
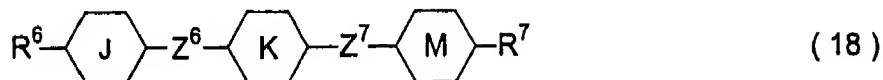
0または1を示す。)

16. 一般式(14)、(15)または(16)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物および任意成分である少なくとも1種の光学活性化合物を含有し、2種以上の化合物からなる液晶組成物を用いる、請求項13に記載の液晶表示素子。



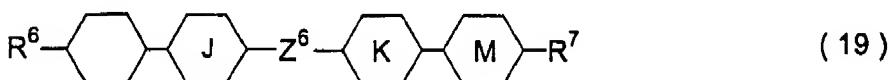
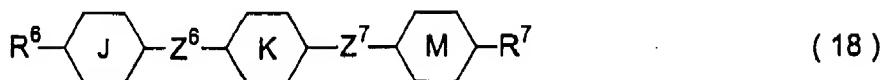
(これらの式中、 R^4 および R^5 は各々独立して炭素数1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環Gおよび環Iは各々独立して、トランヌー1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンを示し； L^6 および L^7 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示すが同時に水素原子を示すことなく； Z^4 および Z^5 は各々独立して1, 2-エチレン、 $-\text{COO}-$ または単結合を示す。)

17. 第1成分として、前記一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第2成分として、一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、任意の第3成分として少なくとも1種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、請求項14に記載の液晶表示素子。



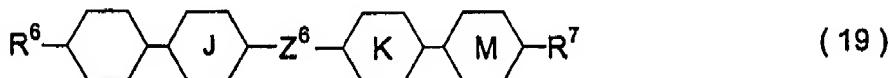
(これらの式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は -O- または -CH=CH- で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子 5 はフッ素原子で置換されていてもよく；環 J、環 K および環 M は各々独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し； Z^6 および Z^7 は各々独立して、1, 2-エチレン、-C≡C-、-COO-、-CH=CH- または単結合を示す。)

10 18. 第1成分として、前記一般式 (12) または (13) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第2成分として、一般式 (17)、(18) または (19) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、任意の第3成分として少なくとも1種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、請求項 15 に記載の液晶表示
15 素子。



(これらの式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は -O- または $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環 J、環 K および環 M は各々独立して、
5 トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し； Z^6 および Z^7 は各々独立して、1, 2-エチレン、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示す。)

19. 第1成分として、前記一般式 (14)、(15) または (16) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含有し、第2成分として、一般式 (17)、(18) または (19) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含有し、任意の第3成分として少なくとも 1 種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、請求項 16 に記載の液晶表示素子。

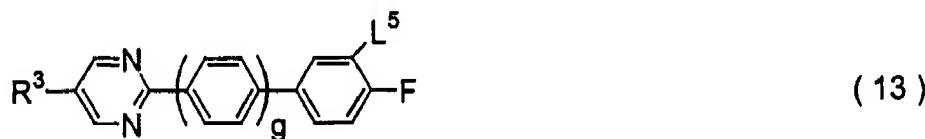
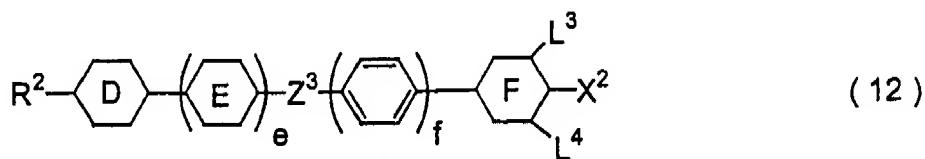


15

(これらの式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は -O- または $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく；環 J、環 K および環 M は各々独立して、
20 トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい 1, 4-フェニレンを示し； Z^6 および Z^7 は各々独立して、1, 2-エチレン、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH=CH-$

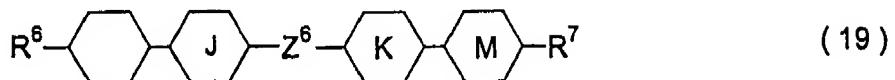
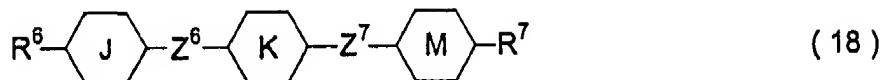
CH—または単結合を示す。)

20. 第1成分として、前記一般式(9)、(10)または(11)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第2成分として、一般式(12)または(13)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、第3成分として一般式(17)、(18)または(19)で表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物を含有し、任意の第4成分として少なくとも1種の光学活性化合物を含有する液晶組成物を用いる、請求項14に記載の液晶表示素子。



10

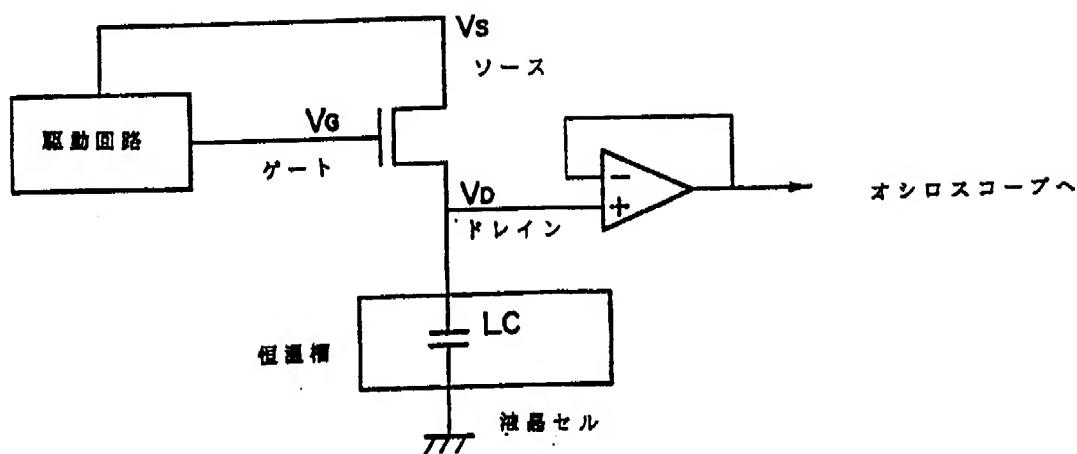
(これらの式中、 R^2 および R^3 は各々独立して炭素数1~10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は—O—または—CH=CH—で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく； X^2 は—CN基または—C≡C-CNを示し；環Dはトランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイルまたはピリミジン-2,5-ジイルを示し；環Eはトランス-1,4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2,5-ジイル、または水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1,4-フェニレンを示し；環Fはトランス-1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンを示し；Z³は1,2-エチレン、—COO—または単結合を示し； L^3 、 L^4 および L^5 は各々独立して水素原子またはフッ素原子を示し；e、fおよびgは各々独立して0または1を示す。)



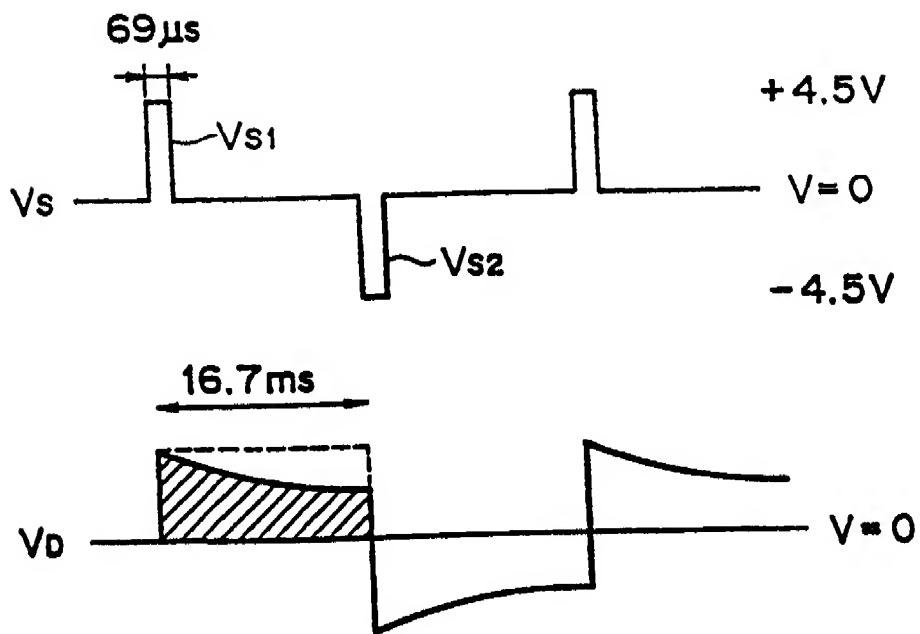
(これらの式中、 R^6 および R^7 は各々独立して炭素数 1 ~ 10 の直鎖もしくは
5 分岐状のアルキル基を示し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は -O-
または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置換されていてもよく、またこの基中の任意の水素原子
はフッ素原子で置換されていてもよい；環 J、環 K および 環 M は各々独立して、
トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2, 5-ジイルまたは水素
原子がフッ素原子で置換されていてよい 1, 4-フェニレンを示し； Z^6 およ
び Z^7 は各々独立して、1, 2-エチレン、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=$
10 $\text{CH}-$ または単結合を示す。)

1 / 1

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L79/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L79/08, C09D179/08, G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP, 11-264981, A (CHISSO CORPORATION), 28 September, 1999 (28.09.99) (Family: none)	1-20
A	US, 5907005, A (Chisso Corp.), 25 May, 1999 (25.05.99) & JP, 7-310048, A	1-20
A	JP, 7-286134, A (CHISSO CORPORATION), 31 October, 1995 (31.10.95) (Family: none)	1-20
A	JP, 3-246515, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 28 September, 1999 (28.09.99) (Family: none)	1-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 September, 2000 (06.09.00)Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.C1.7 C08L79/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.C1.7 C08L79/08, C09D179/08, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	J P, 11-264981, A (チッソ株式会社) 28. 9月. 1 999 (28. 09. 99) (ファミリーなし)	1-20
A	U S, 5907005, A (Chisso Corp.) 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) & J P, 7-310048, A	1-20
A	J P, 7-286134, A (チッソ株式会社) 31. 10月. 1 995 (31. 10. 95) (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 3-246515, A (日本電信電話株式会社) 28. 9	1-20

C欄の続きにも文献が列举されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 09. 00

国際調査報告の発送日

19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

村上 騎見高



4 J 8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	月. 1999 (28. 09. 99) (ファミリーなし)	